

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-151157

(43)Date of publication of application : 10.06.1997

(51)Int.Cl.

C07C 50/38

C07C 69/757

G03G 5/06

(21)Application number : 08-096538

(71)Applicant : MITA IND CO LTD

(22)Date of filing : 18.04.1996

(72)Inventor : WATANABE MASATADA

SAITO SAKAE

KAWAGUCHI HIROBUMI

URANO AKIYOSHI

SUGAI AKIO

FUJII JUNJI

MIZUTA YASUSHI

(30)Priority

Priority number : 07246347

Priority date : 25.09.1995

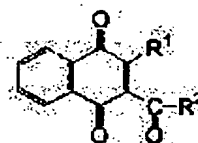
Priority country : JP

## (54) NAPHTHOQUINONE DERIVATIVE AND ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR USING THE SAME

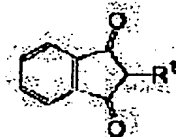
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new compound, suitable as an electron transport agent and useful as an electrophotographic photoreceptor used in an apparatus for forming an image such as an electrostatic copier, a laser printer or a plain paper facsimile apparatus using the electron transport agent.

SOLUTION: This compound is represented by formula I (R<sub>1</sub> is an alkyl or an aryl; R<sub>2</sub> is an alkyl, an aryl or represented by the formula O-R<sub>3</sub>; R<sub>3</sub> is an alkyl or an aryl) and, e.g. 2-oxycarbonyl-ethyl-3-phenyl-1,4-naphthoquinone is cited. The compound represented by formula I is obtained by reacting a 1,3-indanedione derivative represented by formula II with a bromoacetic ester represented by formula III, synthesizing an acetic ester derivative, then isomerizing the resultant acetic ester derivative in the presence of sodium hydride and further oxidizing the prepared isomer (when R<sub>2</sub> is represented by the formula O-R<sub>3</sub>). The compound represented by formula I is good in solubility in solvents and compatibility with a binding resin. When the compound is used with a specific electron accepting compound having a specific redox potential in combination, the sensitivity of a photoreceptor can further be improved.



I



II



III

LEGAL STATUS

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

[illegible]

The first of these is the fact that the

1. The first step in the process is to identify the problem or issue that needs to be addressed. This involves gathering information and understanding the context of the problem.

[illegible]

1.  $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} = \frac{1}{4}$   
 2.  $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} = \frac{1}{4}$   
 3.  $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} = \frac{1}{4}$   
 4.  $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} = \frac{1}{4}$   
 5.  $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} = \frac{1}{4}$   
 6.  $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} = \frac{1}{4}$   
 7.  $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} = \frac{1}{4}$   
 8.  $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} = \frac{1}{4}$   
 9.  $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} = \frac{1}{4}$   
 10.  $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} = \frac{1}{4}$

1. DATE  
 2. TO  
 3. FROM  
 4. SUBJECT  
 5. REFERENCE  
 6. REMARKS  
 7. INITIALS  
 8. SIGNATURE  
 9. POST OFFICE ADDRESS  
 10. TELEPHONE  
 11. TELETYPE  
 12. TELEFAX  
 13. TELEVISION  
 14. RADIO  
 15. MAILING ADDRESS  
 16. TELEPHONE  
 17. TELETYPE  
 18. TELEFAX  
 19. TELEVISION  
 20. RADIO  
 21. MAILING ADDRESS  
 22. TELEPHONE  
 23. TELETYPE  
 24. TELEFAX  
 25. TELEVISION  
 26. RADIO  
 27. MAILING ADDRESS  
 28. TELEPHONE  
 29. TELETYPE  
 30. TELEFAX  
 31. TELEVISION  
 32. RADIO  
 33. MAILING ADDRESS  
 34. TELEPHONE  
 35. TELETYPE  
 36. TELEFAX  
 37. TELEVISION  
 38. RADIO  
 39. MAILING ADDRESS  
 40. TELEPHONE  
 41. TELETYPE  
 42. TELEFAX  
 43. TELEVISION  
 44. RADIO  
 45. MAILING ADDRESS  
 46. TELEPHONE  
 47. TELETYPE  
 48. TELEFAX  
 49. TELEVISION  
 50. RADIO  
 51. MAILING ADDRESS  
 52. TELEPHONE  
 53. TELETYPE  
 54. TELEFAX  
 55. TELEVISION  
 56. RADIO  
 57. MAILING ADDRESS  
 58. TELEPHONE  
 59. TELETYPE  
 60. TELEFAX  
 61. TELEVISION  
 62. RADIO  
 63. MAILING ADDRESS  
 64. TELEPHONE  
 65. TELETYPE  
 66. TELEFAX  
 67. TELEVISION  
 68. RADIO  
 69. MAILING ADDRESS  
 70. TELEPHONE  
 71. TELETYPE  
 72. TELEFAX  
 73. TELEVISION  
 74. RADIO  
 75. MAILING ADDRESS  
 76. TELEPHONE  
 77. TELETYPE  
 78. TELEFAX  
 79. TELEVISION  
 80. RADIO  
 81. MAILING ADDRESS  
 82. TELEPHONE  
 83. TELETYPE  
 84. TELEFAX  
 85. TELEVISION  
 86. RADIO  
 87. MAILING ADDRESS  
 88. TELEPHONE  
 89. TELETYPE  
 90. TELEFAX  
 91. TELEVISION  
 92. RADIO  
 93. MAILING ADDRESS  
 94. TELEPHONE  
 95. TELETYPE  
 96. TELEFAX  
 97. TELEVISION  
 98. RADIO  
 99. MAILING ADDRESS  
 100. TELEPHONE  
 101. TELETYPE  
 102. TELEFAX  
 103. TELEVISION  
 104. RADIO  
 105. MAILING ADDRESS  
 106. TELEPHONE  
 107. TELETYPE  
 108. TELEFAX  
 109. TELEVISION  
 110. RADIO  
 111. MAILING ADDRESS  
 112. TELEPHONE  
 113. TELETYPE  
 114. TELEFAX  
 115. TELEVISION  
 116. RADIO  
 117. MAILING ADDRESS  
 118. TELEPHONE  
 119. TELETYPE  
 120. TELEFAX  
 121. TELEVISION  
 122. RADIO  
 123. MAILING ADDRESS  
 124. TELEPHONE  
 125. TELETYPE  
 126. TELEFAX  
 127. TELEVISION  
 128. RADIO  
 129. MAILING ADDRESS  
 130. TELEPHONE  
 131. TELETYPE  
 132. TELEFAX  
 133. TELEVISION  
 134. RADIO  
 135. MAILING ADDRESS  
 136. TELEPHONE  
 137. TELETYPE  
 138. TELEFAX  
 139. TELEVISION  
 140. RADIO  
 141. MAILING ADDRESS  
 142. TELEPHONE  
 143. TELETYPE  
 144. TELEFAX  
 145. TELEVISION  
 146. RADIO  
 147. MAILING ADDRESS  
 148. TELEPHONE  
 149. TELETYPE  
 150. TELEFAX  
 151. TELEVISION  
 152. RADIO  
 153. MAILING ADDRESS  
 154. TELEPHONE  
 155. TELETYPE  
 156. TELEFAX  
 157. TELEVISION  
 158. RADIO  
 159. MAILING ADDRESS  
 160. TELEPHONE  
 161. TELETYPE  
 162. TELEFAX  
 163. TELEVISION  
 164. RADIO  
 165. MAILING ADDRESS  
 166. TELEPHONE  
 167. TELETYPE  
 168. TELEFAX  
 169. TELEVISION  
 170. RADIO  
 171. MAILING ADDRESS  
 172. TELEPHONE  
 173. TELETYPE  
 174. TELEFAX  
 175. TELEVISION  
 176. RADIO  
 177. MAILING ADDRESS  
 178. TELEPHONE  
 179. TELETYPE  
 180. TELEFAX  
 181. TELEVISION  
 182. RADIO  
 183. MAILING ADDRESS  
 184. TELEPHONE  
 185. TELETYPE  
 186. TELEFAX  
 187. TELEVISION  
 188. RADIO  
 189. MAILING ADDRESS  
 190. TELEPHONE  
 191. TELETYPE  
 192. TELEFAX  
 193. TELEVISION  
 194. RADIO  
 195. MAILING ADDRESS  
 196. TELEPHONE  
 197. TELETYPE  
 198. TELEFAX  
 199. TELEVISION  
 200. RADIO  
 201. MAILING ADDRESS  
 202. TELEPHONE  
 203. TELETYPE  
 204. TELEFAX  
 205. TELEVISION  
 206. RADIO  
 207. MAILING ADDRESS  
 208. TELEPHONE  
 209. TELETYPE  
 210. TELEFAX  
 211. TELEVISION  
 212. RADIO  
 213. MAILING ADDRESS  
 214. TELEPHONE  
 215. TELETYPE  
 216. TELEFAX  
 217. TELEVISION  
 218. RADIO  
 219. MAILING ADDRESS  
 220. TELEPHONE  
 221. TELETYPE  
 222. TELEFAX  
 223. TELEVISION  
 224. RADIO  
 225. MAILING ADDRESS  
 226. TELEPHONE  
 227. TELETYPE  
 228. TELEFAX  
 229. TELEVISION  
 230. RADIO  
 231. MAILING ADDRESS  
 232. TELEPHONE  
 233. TELETYPE  
 234. TELEFAX  
 235. TELEVISION  
 236. RADIO

INVESTIGATION OF THE  
RECORDS OF CHARLES  
W. HARRIS  
BORN 1907  
DIED 1968

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

Figure 1

containing an amount of water which is used in the  
the process of the reaction.

CONFIDENTIAL

7. The following information is provided for the year ended 31/12/2011:

[Date of request for examination] 21.12.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-151157

(43)公開日 平成9年(1997)6月10日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 50/38		9049-4H	C 0 7 C 50/38	
69/757			69/757	Z
G 0 3 G 5/06	3 7 6		G 0 3 G 5/06	3 7 6

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 39 頁)

(21)出願番号 特願平8-96538

(22)出願日 平成8年(1996)4月18日

(31)優先権主張番号 特願平7-246347

(32)優先日 平7(1995)9月25日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000006150

三田工業株式会社

大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号

(72)発明者 渡辺 征正

大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号

三田工業株式会社内

(72)発明者 斎藤 栄

大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号

三田工業株式会社内

(72)発明者 川口 博文

大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号

三田工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 亀井 弘勝 (外1名)

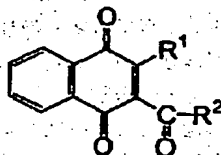
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ナフトキノン誘導体およびそれを用いた電子写真感光体

(57)【要約】 (修正有)

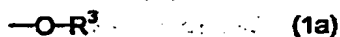
【課題】 電子輸送剤として好適な新規のナフトキノン誘導体と、それを用いた高感度の電子写真感光体とを提供する。

【解決手段】 ナフトキノン誘導体は、一般式(1)で表される。電子写真感光体は、上記ナフトキノン誘導体を含む感光層を備える。



(1)

【式中、R<sup>1</sup> は置換基を有してもよいアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基を示し、R<sup>2</sup> は置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、または下記式(1a) :



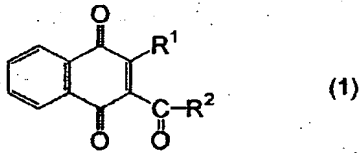
で表される基を示す。R<sup>3</sup> は、置換基を有してもよいアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基を示す。

す。]

## 【特許請求の範囲】

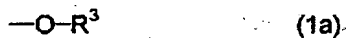
【請求項 1】一般式(1)：

【化 1】



〔式中、R<sup>1</sup> は置換基を有してもよいアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基を示し、R<sup>2</sup> は置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、または下記式(1a)：

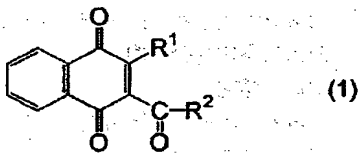
【化 2】



で表される基を示す。R<sup>3</sup> は、置換基を有してもよいアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基を示す。〕で表されることを特徴とするナフトキノン誘導体。

【請求項 2】導電性基体上に、一般式(1)：

【化 3】



〔式中、R<sup>1</sup> は置換基を有してもよいアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基を示し、R<sup>2</sup> は置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、または下記式(1a)：

【化 4】



で表される基を示す。R<sup>3</sup> は、置換基を有してもよいアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基を示す。〕で表されるナフトキノン誘導体を含む感光層を設けたことを特徴とする電子写真感光体。

【請求項 3】感光層が、酸化還元電位 -0.8 ～ -1.4 V の電子受容性化合物をも含有している請求項 2 記載の電子写真感光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なナフトキノン誘導体と、それを用いた、たとえば静電式複写機、レーザープリンタ、普通紙ファクシミリ装置等の画像形成装置に使用される電子写真感光体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】上記画像形成装置においては、光照射によって電荷を発生する電荷発生剤、発生した電荷を輸送する電荷輸送剤、およびこれらの物質が分散される層を構成する結着樹脂等からなる、いわゆる有機感光体 (OPC) が広く使用されている。有機感光体としては、大

別して、電荷発生剤と電荷輸送剤とを同一の層中に含有させた単層型の感光層を備えたものと、電荷発生剤を含む電荷発生層と、電荷輸送剤を含む電荷輸送層とを積層した積層型の感光層を備えたものとがあり、このうち積層型の感光層を備えた感光体が一般的である。また上記積層型の感光層は、機械的強度の面から、電荷発生層よりも膜厚の厚い電荷輸送層を、感光体の外側に配置するのが一般的である。

【0003】これらの感光体に使用される電荷輸送剤としては、正孔輸送性のものと電子輸送性のものとがあるが、現在知られている電荷輸送剤のうち、感光体に実用的な感度を付与しうるキャリア移動度の高いものは、その多くが正孔輸送性である。このため、現在実用化されている有機感光体は、前述した感光体の外側に電荷輸送層を設けた積層型の場合、負帯電型となる。

【0004】しかし、上記負帯電型の積層型感光層を有する感光体は、オゾンが発生量が多い負極性コロナ放電によって帯電させる必要があり、オゾンによる環境への影響や、あるいは感光体自体の劣化が問題となる。そこでこのような問題を解決するために、キャリア移動度の高い電子輸送剤の開発、検討がなされており、たとえば特開平 1-206349 号公報には、ジフェノキノン構造を有する化合物を電子輸送剤として使用することが提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながらジフェノキノン類は、一般に結着樹脂との相溶性に乏しく、均一に分散されないため、電子のホッピング距離が長くなり、とくに低電界での電子移動が生じにくい。そのため、ジフェノキノン類自体は高いキャリア移動度を有しているが、これを電子輸送剤として感光体に使用した際には、その特性が十分に発揮されず、感光体の残留電位が高くなり、光感度が不十分であった。

【0006】また、前記のように現在、実用化されている有機感光体の多くは積層型の感光層を備えたものであるが、これに比べて単層型の感光層を備えた感光体は構造が簡単で製造が容易である上、被膜欠陥の発生を抑制し、光学的特性を向上させる点でも多くの利点がある。しかもこのような単層型の感光層を備えた感光体は、たとえば電荷輸送剤として電子輸送剤と正孔輸送剤とを併用することで、1つの感光体を正帯電型および負帯電型の両方に使用でき、感光体の応用範囲を拡張される可能性があるが、前記ジフェノキノン類は、正孔輸送剤との相互作用により、電子および正孔の輸送を阻害するという問題があるため、かかる単層型の感光層を備えた感光体は、広く実用化されるに至っていない。

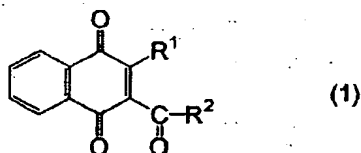
【0007】本発明の目的は、上記の技術的な課題を解決しうる電子輸送剤として好適な、全く新規なナフトキノン誘導体と、それを用いた、従来に比べて高感度の電子写真感光体とを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するための、本発明のナフトキノン誘導体は、一般式(1)：

【0009】

【化5】



【0010】【式中、R¹ は置換基を有してもよいアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基を示し、R² は置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、または下記式(1a)：

【0011】

【化6】



【0012】で表される基を示す。R³ は、置換基を有してもよいアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基を示す。】で表されることを特徴とする。また、本発明の電子写真感光体は、導電性基体上に、上記一般式(1) で表されるナフトキノン誘導体を含む感光層を設けたことを特徴とする。

【0013】さらに上記感光層は、酸化還元電位-0.8~-1.4Vの電子受容性化合物をも含有しているのが好ましい。かかる本発明のナフトキノン誘導体は、ナフトキノン環に置換した>C=O基の作用によって電子受容性にすぐれているとともに、上記ナフトキノン環に置換したアルキル基またはフェニル基の作用によって、溶剤への溶解性および結着樹脂との相溶性が良好である。よって本発明のナフトキノン誘導体は、電荷発生剤(顔料)とのマッチングにすぐれ、当該電荷発生剤からの電子の注入が円滑に行われるとともに、感光層中に均一に分散されるため、電子のホッピング距離が短く、とくに低電界での電子輸送性にすぐれている。

【0014】また上記ナフトキノン誘導体は、電子および正孔の輸送を阻害する、正孔輸送剤との相互作用を生じないため、とくに同じ層中に正孔輸送剤が含有される単層型の感光層に使用した際に、より高感度の感光体を構成できる。そして本発明の電子写真感光体は、上記のようにすぐれた特性を有する、本発明のナフトキノン誘導体を電子輸送剤として含有する感光層を備えているため、高感度である。

【0015】また、上記ナフトキノン誘導体とともに、酸化還元電位-0.8~-1.4Vの電子受容性化合物を併用すると、当該電子受容性化合物が、電荷発生剤から電子を引き抜いてナフトキノン誘導体に伝達する働きをするため、電荷発生剤からナフトキノン誘導体への電子の注入がさらに円滑になり、感光体の感度がさらに向上する。

【0016】さらに、本発明のナフトキノン誘導体は、その高い電子輸送能を利用して、太陽電池や有機エレクトロルミネッセンス素子等の用途にも使用できる。

【0017】

【発明の実施の形態】以下に、本発明を説明する。まず、本発明のナフトキノン誘導体のうち、前記一般式(1) 中の基R² が式(1a)：

【0018】

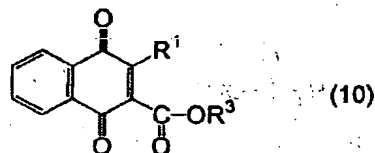
【化7】



【0019】で表される基であるナフトキノン誘導体、すなわち一般式(10)：

【0020】

【化8】



【0021】【式中、R¹、R³ は同一または異なって、置換基を有してもよいアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基を示す。】で表されるナフトキノン誘導体について説明する。上記一般式(10)中の基R¹、R³ に相当するアルキル基としては、たとえばメチル、エチル、ノルマルプロピル、イソプロピル、ノルマルブチル、イソブチル、第2級ブチル、第3級ブチル、ペンチル、ヘキシル等の、炭素数1~6のアルキル基があげられる。

【0022】上記アルキル基は置換基を有していてもよく、その置換基としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、または下記のアリール基等があげられる。また基R¹、R³ に相当するアリール基としては、たとえばフェニル、トリル、キシリル、ジフェニリル、o-テルフェニル、ナフチル、アントリル、フェナントリル等の基があげられる。

【0023】上記アリール基は置換基を有していてもよく、その置換基としては、上記のアルキル基やハロゲン原子等があげられる。前記一般式(10)において、基R³ がアルキル基であるナフトキノン誘導体は、とくに電子輸送能にすぐれており、より高感度の感光体がえられる。また上記アルキル基に、置換基としてアリール基を置換させたものは、ガラス転移温度Tgが高いために感光層のTgを向上させることができ、たとえば感光体表面に圧接されたクリーニングブレードにより、装置の停止時に感光体の表面に圧接痕がつくのを防止する等の効果がある。

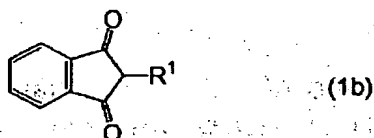
【0024】また、上記基R³ がアリール基であるナフトキノン誘導体は、ガラス転移温度Tgが高いために感光層のTgを向上させることができ、前記と同様に、装置の停止時に感光体の表面に圧接痕がつくのを防止する

等の効果がある。また上記アリール基に、置換基としてアルキル基を置換させたものは、溶剤への溶解性および結着樹脂との相溶性がとくに良好である。

【0025】一般式(10)で表されるナフトキノン誘導体は、まず一般式(1b)：

【0026】

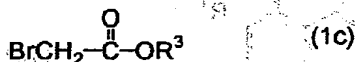
【化9】



【0027】で表される1, 3-インダンジオン誘導体と、一般式(1c)：

【0028】

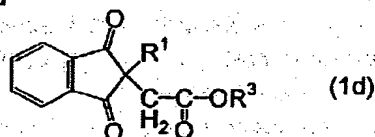
【化10】



【0029】で表されるプロモ酢酸エステルとを反応させて、一般式(1d)：

【0030】

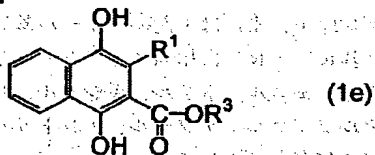
【化11】



【0031】で表される酢酸エステル体を合成する。つぎに上記酢酸エステル体(1d)を、たとえば水素化ナトリウムの存在下で異性化させて、一般式(1e)：

【0032】

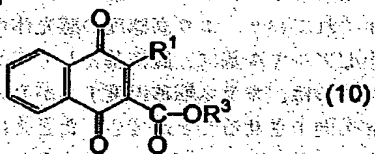
【化12】



【0033】で表されるβ-ナフトエ酸エステル体を合成し、これを酸化すると、一般式(10)：

【0034】

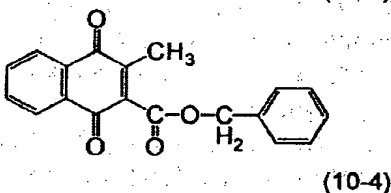
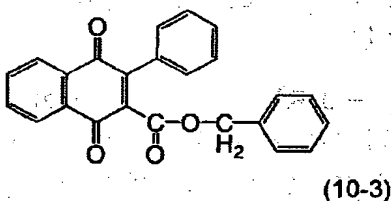
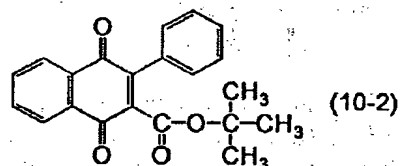
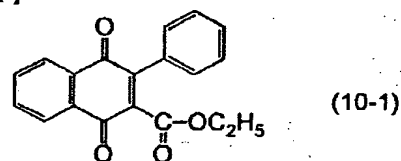
【化13】



【0035】で表されるナフトキノン誘導体がえられる。上記一般式(10)で表されるナフトキノン誘導体のうち、基R³が置換基を有してもよいアルキル基であるナフトキノン誘導体としては、これに限定されないがたとえば、式(10-1)(10-2)(10-3)(10-4)で表される化合物があげられる。

【0036】

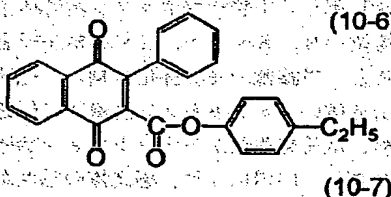
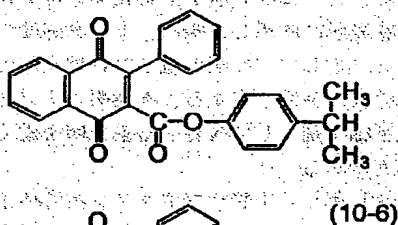
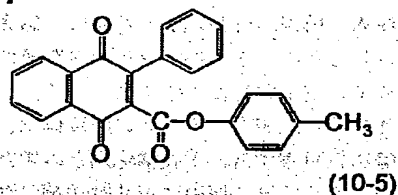
【化14】



【0037】また一般式(10)で表されるナフトキノン誘導体のうち、基R³が置換基を有してもよいアリール基であるナフトキノン誘導体としては、これに限定されないがたとえば、式(10-5)(10-6)(10-7)で表される化合物があげられる。

【0038】

【化15】





7

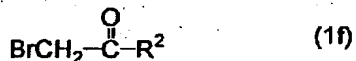
【0039】つぎに、前記一般式(1)中の基 $R^2$ が式(1a)で表される基でなく、置換基を有してもよいアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基であるナフトキノン誘導体について説明する。上記のナフトキノン誘導体は、とくに紫外線に対して安定であり、したがって耐光性にすぐれた感光体がえられる。

【0040】上記アルキル基としては、前記と同様の基があげられる。また上記アルキル基に置換してもよい置換基としては、前記と同様にハロゲン原子、アリール基等があげられる。またアリール基としても、前記と同様の基があげられる。上記アリール基に置換してもよい置換基としては、前記と同様にハロゲン原子、アルキル基等があげられる。

【0041】なお、上記基 $R^2$ がアリール基であるナフトキノン誘導体は、ガラス転移温度 $T_g$ が高いために感光層の $T_g$ を向上させることができ、前記と同様に、装置の停止時に感光体の表面に圧接痕がつくのを防止する等の効果がある。上記のナフトキノン誘導体を合成するには、まず前記一般式(1b)で表される1, 3-インダンジオン誘導体と、一般式(1f)：

【0042】

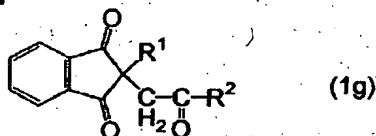
【化16】



【0043】で表されるプロモアセトン誘導体とを反応させて、一般式(1g)：

【0044】

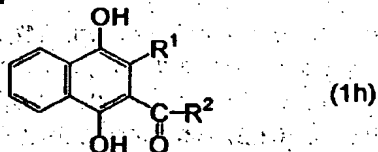
【化17】



【0045】で表されるケトン体を合成する。つぎに上記ケトン体(1g)を、たとえば水素化ナトリウムの存在下で異性化させて、一般式(1h)：

【0046】

【化18】

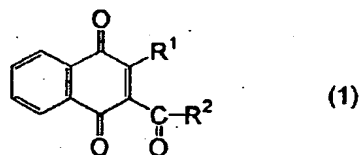


【0047】で表される $\beta$ -ナフトイル体を合成し、これを酸化すると、一般式(1)：

【0048】

【化19】

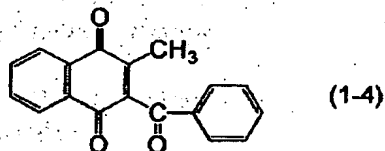
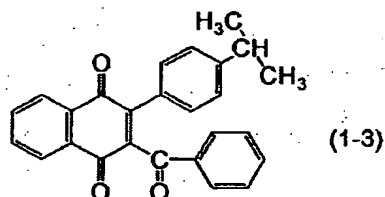
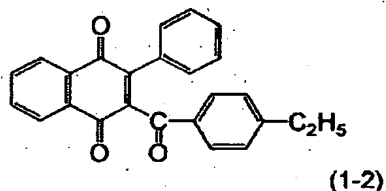
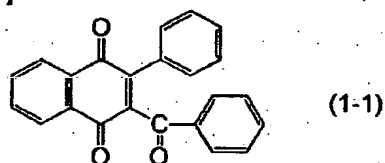
8



【0049】で表され、かつ式中の基 $R^2$ が置換基を有してもよいアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基であるナフトキノン誘導体がえられる。上記のナフトキノン誘導体としては、これに限定されないがたとえば、式(1-1)(1-2)(1-3)(1-4)で表される化合物があげられる。

【0050】

【化20】



【0051】つぎに、本発明の電子写真感光体について説明する。本発明の電子写真感光体は、導電性基体上に、前記一般式(1)で表される本発明のナフトキノン誘導体(当然ながら一般式(10)で表されるものを含む)の1種または2種以上を電子輸送剤として含む感光層を設けたものである。上記感光層としては、前述したように単層型と積層型とがある。

【0052】単層型の感光層は、結着樹脂中に、電子輸送剤である本発明のナフトキノン誘導体(1)と、正孔輸送剤と、電荷発生剤とを含有させたもので、この単層型の感光層を備えた感光体は、正負いずれの帯電型にも使用できるが、前述した負極性コロナ放電を用いる必要のない正帯電型で使用するのが好ましい。また積層型の感

光層は、電荷発生剤を含む電荷発生層と、電子輸送剤である本発明のナフトキノン誘導体(1)を含む電荷輸送層とからなり、この積層型の感光層を備えた感光体は、両層の積層順序によって正負いずれの帯電型にも構成できるが、やはり同様の理由から、電荷輸送層を最外層に配置した、正帯電型の構成とするのが好ましい。

【0053】本発明の構成は、上記単層型および積層型のいずれにも適用できるが、とくに前述したように正負いずれの帯電型にも使用できること、構造が簡単で製造が容易であること、先に形成した層上に層を塗り重ねる場合のように被膜欠陥が発生するのを抑制できること、層間の界面が少なく、光学的特性を向上できること等から、単層型が好ましい。

【0054】正帯電型の単層型感光層を備えた感光体においては、露光工程で電荷発生剤から放出された電子(一)が、ナフトキノン誘導体(1)にスムーズに注入され、ついでナフトキノン誘導体(1)間での授受により感光層の表面に輸送されて、あらかじめ感光層表面に帯電させた正電荷(+)を打ち消す。一方、正孔(+)は正孔輸送剤に注入されて、当該正孔輸送剤間での授受により導電性基体に輸送され、あらかじめ導電性基体に印加した負電荷(一)により打ち消される。

【0055】この間、ナフトキノン誘導体(1)と正孔輸送剤とは、前述したように相互作用を生じないため、正孔(+)および電子(一)は、ともに途中でトラップされることなく、効率よくかつ速やかに輸送され、その結果、感光体の感度が向上するものと考えられる。また、本発明の感光体においては、前述したようにナフトキノン誘導体(1)とともに、酸化還元電位が $-0.8 \sim -1.4$  Vである電子受容性化合物を併用するのが好ましい。

電極：作用電極（グラッシーカーボン電極）、対極（白金電極）

参照電極：銀硝酸電極

(0.1モル/リットル  $\text{AgNO}_3$  - アセトニドリル溶液)

測定溶液：電解質：過塩素酸テトラ-n-ブチルアンモニウム0.1モル

測定物質：電子受容性化合物 0.001モル

溶剤： $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  1リットル

以上の材料を調合して測定溶液を調製する。

【0060】そして図1に示すように、索引電圧(V)と電流( $\mu\text{A}$ )との関係を求めて、同図に示す $E_1$ と $E_2$ とを測定し、以下の計算式により酸化還元電位を求める。

$$\text{酸化還元電位} = (E_1 + E_2) / 2 \quad (\text{V})$$

かかる電子受容性化合物としては、電子受容性を有し、かつその酸化還元電位が $-0.8 \sim -1.4$  Vの範囲内である化合物であればとくに制限はなく、たとえばベンゾキノン系化合物；ナフトキノン系化合物；アントラキノン系化合物；ジフェノキノン系化合物；マロニトリル系化合物；チオピラン系化合物；2,4,8-トリニトロチオキサントン；3,4,5,7-テトラニトロ

【0056】上記電子受容性化合物は、そのLUMO [Lowest Unoccupied Molecular Orbital、基底空分子軌道]のエネルギー準位が電荷発生剤のそれよりも低い場合、光照射による電荷発生剤での電子・正孔対の生成の際に、電荷発生剤から電子を引き抜く働きをする。このため、電荷発生剤中での電子と正孔の再結合による消失の割合が減少して、電荷発生効率が向上する。

【0057】また上記電子受容性化合物は、電荷発生剤から引き抜いた電子を、電子輸送剤であるナフトキノン誘導体に効率よく伝達する働きもする。このため上記両者の併用系では、電荷発生剤からの電子の注入と輸送がスムーズに行われ、感光体の感度がさらに向上する。電子受容性化合物の酸化還元電位が上記範囲内に限定されるのは、以下の理由による。

【0058】すなわち、酸化還元電位が $-0.8$  Vよりも低い電子受容性化合物は、トラップ-脱トラップを繰り返しながら移動する電子を脱トラップ不可能なレベルに落とし込み、キャリヤトラップを生じるために電子輸送の妨げとなり、その結果、感光体の感度が低下する。また逆に、酸化還元電位が $-1.4$  Vより高い電子受容性化合物の場合は、LUMOのエネルギー準位が電荷発生剤よりも高くなり、電子・正孔対の生成の際に、電子を電荷発生剤から引き抜く働きをしないため、電荷発生効率の向上につながらず、やはり感光体の感度が低下してしまう。

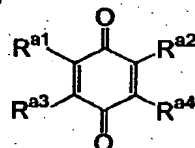
【0059】なお、上記電子受容性化合物の酸化還元電位は、感光体の感度を考慮すると、上記範囲内でもとくに、 $-0.85 \sim -1.00$  Vであるのが好ましい。酸化還元電位の測定は、たとえば以下の材料を用い、3電極式のサイクリックボルタメトリーにして行う。

9-フルオレノン等のフルオレノン系化合物；ジニトロアントラセン；ジニトロアクリジン；ニトロアントラキノン；ジニトロアントラキノン等の電子受容性を有する化合物の中から、酸化還元電位が前記の範囲内である化合物が、選択して使用される。

【0061】中でも、一般式(2)

【0062】

【化21】

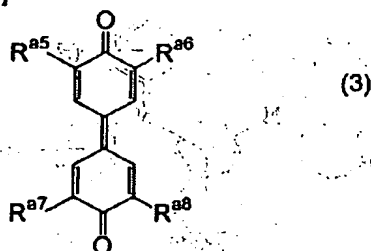


(2)

【0063】〔式中 $R^{a1}$ 、 $R^{a2}$ 、 $R^{a3}$ および $R^{a4}$ は、同一または異なって、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、シクロアルキル基、置換基を有していてもよいアミノ基を示す。〕で表されるベンゾキノン系化合物、または一般式(3)：

【0064】

【化22】



【0065】〔式中 $R^{a5}$ 、 $R^{a6}$ 、 $R^{a7}$ および $R^{a8}$ は、同一または異なって、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、シクロアルキル基、置換基を有していてもよいアミノ基を示す。〕で表されるジフェノキノン系化合物に属し、かつ酸化還元電位が前記の範囲内である化合物が好適に使用される。

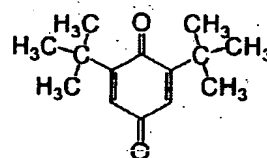
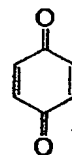
【0066】なお、上記式中のアルキル基としては、前記と同様の基があげられる。またアラルキル基としては、たとえばベンジル、ベンズヒドリル、トリチル、フェネチルなどがあげられ、アルコキシ基としては、たとえばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、*t*-ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシなどの、炭素数1~6のアルコキシ基があげられ、アリール基としては、たとえばフェニル、ナフチルなどがあげられる。さらにシクロアルキル基としては、たとえばシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどの、炭素数3~6のシクロアルキル基があげられる。また、置換基を有していてもよいアミノ基としては、たとえばアミノのほか、モノメチルアミノ、ジメチルアミノ、モノエチルアミノ、ジエチルアミノなどがあげられる。

【0067】ベンゾキノン系化合物の具体例としては、これに限定されないがたとえば、式(2-1)で表される

ベンゾキノン (酸化還元電位-0.81V) や、式(2-2)で表される2,6-ジ*t*-ブチルベンゾキノン (酸化還元電位-1.31V) などがあげられる。

【0068】

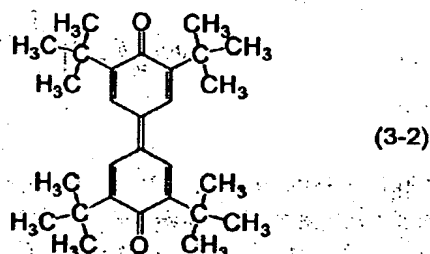
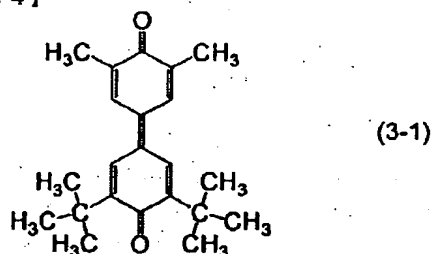
【化23】



【0069】またジフェノキノン系化合物の具体例としては、これに限定されないがたとえば、式(3-1)で表される3,5-ジメチル-3',5'-ジ*t*-ブチル-4,4'-ジフェノキノン (酸化還元電位-0.86V) や、式(3-2)で表される3,5,3',5'-テトラキス(*t*-ブチル)-4,4'-ジフェノキノン (酸化還元電位-0.94V) などがあげられる。

【0070】

【化24】



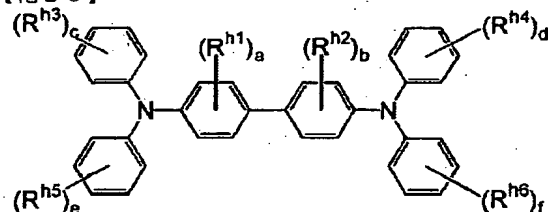
【0071】これらの電子受容性化合物は、それぞれ単独で使用できる他、二種以上を併用することもできる。次に、本発明の電子写真感光体に用いられる種々の材料について説明する。

〈正孔輸送剤〉正孔輸送剤としては、たとえば下記的一般式(HT1)~(HT13)で表される化合物があげられる。

【0072】

13

【化25】

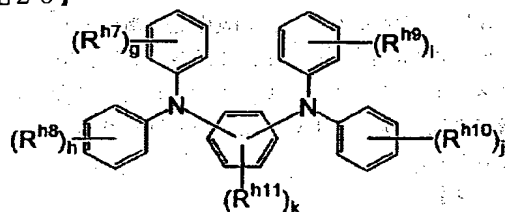


(HT1)

【0073】(式中、 $R^{h1}$ 、 $R^{h2}$ 、 $R^{h3}$ 、 $R^{h4}$ 、 $R^{h5}$  および  $R^{h6}$  は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基または置換基を有してもよいアリール基を示す。 $a$  および  $b$  は同一または異なって1~4の整数を示し、 $c$ 、 $d$ 、 $e$  および  $f$  は同一または異なって1~5の整数を示す。なお、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $e$  または  $f$  が2以上のとき、各  $R^{h1}$ 、 $R^{h2}$ 、 $R^{h3}$ 、 $R^{h4}$ 、 $R^{h5}$  および  $R^{h6}$  は異なってもよい。)

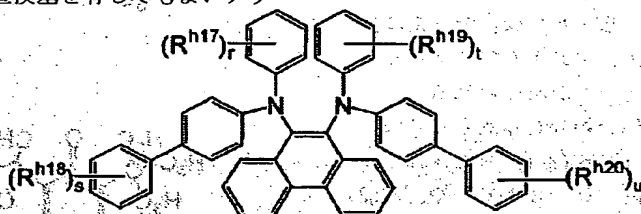
【0074】

【化26】



(HT2)

【0075】(式中、 $R^{h7}$ 、 $R^{h8}$ 、 $R^{h9}$ 、 $R^{h10}$  および  $R^{h11}$  は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基または置換基を有してもよいアリール

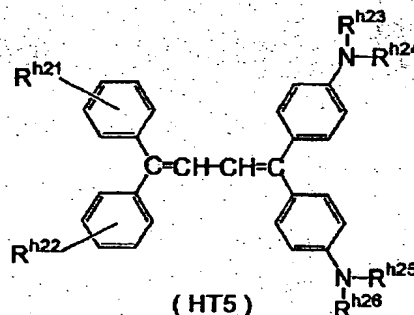


(HT4)

【0079】(式中、 $R^{h17}$ 、 $R^{h18}$ 、 $R^{h19}$  および  $R^{h20}$  は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基または置換基を有してもよいアリール基を示す。 $r$ 、 $s$ 、 $t$  および  $u$  は同一または異なって、1~5の整数を示す。なお、 $r$ 、 $s$ 、 $t$  または  $u$  が2以上のとき、各  $R^{h17}$ 、 $R^{h18}$ 、 $R^{h19}$  および  $R^{h20}$  は異なってもよい。)

【0080】

【化29】

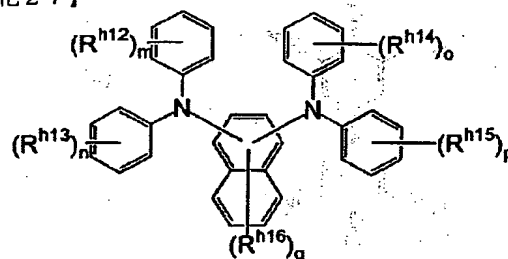


(HT5)

ル基を示す。 $g$ 、 $h$ 、 $i$  および  $j$  は同一または異なって1~5の整数を示し、 $k$  は1~4の整数を示す。なお、 $g$ 、 $h$ 、 $i$ 、 $j$  または  $k$  が2以上のとき、各  $R^{h7}$ 、 $R^{h8}$ 、 $R^{h9}$ 、 $R^{h10}$  および  $R^{h11}$  は異なってもよい。)

【0076】

【化27】



(HT3)

【0077】(式中、 $R^{h12}$ 、 $R^{h13}$ 、 $R^{h14}$  および  $R^{h15}$  は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基または置換基を有してもよいアリール基を示す。 $R^{h16}$  は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基または置換基を有してもよいアリール基を示す。 $m$ 、 $n$ 、 $o$  および  $p$  は同一または異なって、1~5の整数を示す。 $q$  は1~6の整数を示す。なお、 $m$ 、 $n$ 、 $o$ 、 $p$  または  $q$  が2以上のとき、各  $R^{h12}$ 、 $R^{h13}$ 、 $R^{h14}$ 、 $R^{h15}$  および  $R^{h16}$  は異なってもよい。)

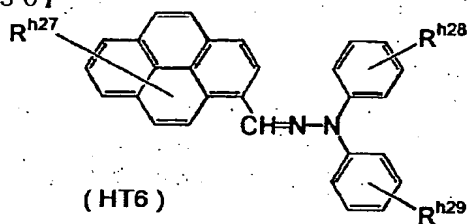
【0078】

【化28】

【0081】(式中、 $R^{h21}$  および  $R^{h22}$  は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を示す。 $R^{h23}$ 、 $R^{h24}$ 、 $R^{h25}$  および  $R^{h26}$  は同一または異なって、水素原子、アルキル基またはアリール基を示す。)

【0082】

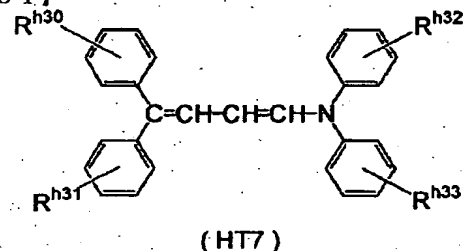
【化30】



【0083】(式中、 $R^{h27}$ 、 $R^{h28}$  および  $R^{h29}$  は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を示す。)

【0084】

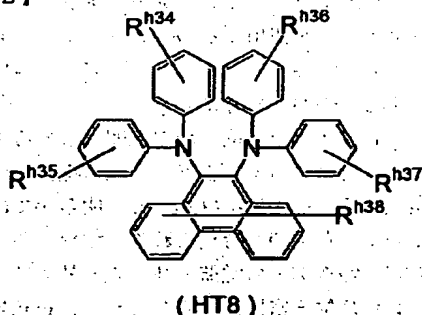
【化31】



【0085】(式中、 $R^{h30}$ 、 $R^{h31}$ 、 $R^{h32}$  および  $R^{h33}$  は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を示す。)

【0086】

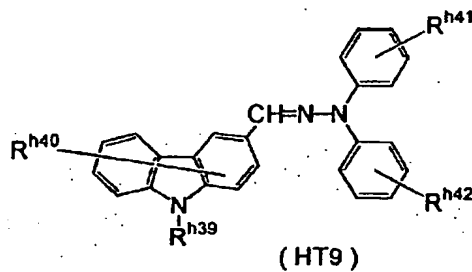
【化32】



【0087】(式中、 $R^{h34}$ 、 $R^{h35}$ 、 $R^{h36}$ 、 $R^{h37}$  および  $R^{h38}$  は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を示す。)

【0088】

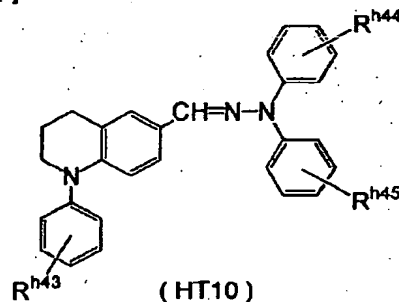
【化33】



【0089】(式中、 $R^{h39}$  は水素原子またはアルキル基を示し、 $R^{h40}$ 、 $R^{h41}$  および  $R^{h42}$  は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を示す。)

【0090】

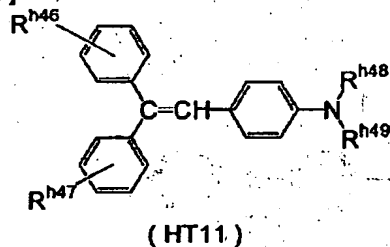
【化34】



【0091】(式中、 $R^{h43}$ 、 $R^{h44}$  および  $R^{h45}$  は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を示す。)

【0092】

【化35】

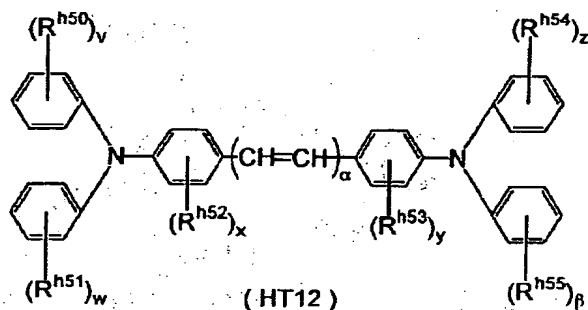


【0093】(式中、 $R^{h46}$  および  $R^{h47}$  は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基または置換基を有してもよいアルコキシ基を示す。 $R^{h48}$  および  $R^{h49}$  は同一または異なって、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基または置換基を有してもよいアリール基を示す。)

【0094】

【化36】

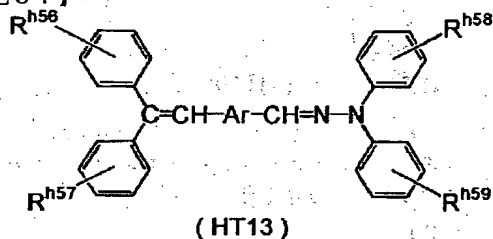
17



【0095】(式中、 $R^{h50}$ 、 $R^{h51}$ 、 $R^{h52}$ 、 $R^{h53}$ 、 $R^{h54}$  および  $R^{h55}$  は同一または異なって、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基または置換基を有してもよいアリール基を示す。 $\alpha$  は1～10の整数を示し、 $v$ 、 $w$ 、 $x$ 、 $y$ 、 $z$  および  $\beta$  は同一または異なって1または2である。なお、 $v$ 、 $w$ 、 $x$ 、 $y$ 、 $z$  または  $\beta$  が2のとき、各  $R^{h50}$ 、 $R^{h51}$ 、 $R^{h52}$ 、 $R^{h53}$ 、 $R^{h54}$  および  $R^{h55}$  は異なってもよい。)

【0096】

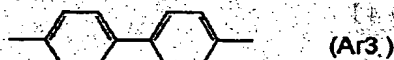
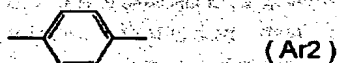
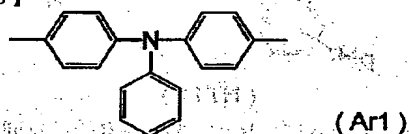
【化37】



【0097】(式中、 $R^{h56}$ 、 $R^{h57}$ 、 $R^{h58}$  および  $R^{h59}$  は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を示し、 $Ar$  は

【0098】

【化38】



【0099】で表される基 ( $Ar1$ )、( $Ar2$ ) または ( $Ar3$ ) を示す。)

上記例示の正孔輸送剤において、アルキル基としては、前述と同様な基があげられる。アルコキシ基としては、たとえばメトキシ、エトキシ、 $n$ -プロポキシ、イソプロポキシ、 $n$ -ブトキシ、イソブトキシ、 $s$ -ブトキ

18

シ、 $t$ -ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ等の炭素数が1～6の基があげられる。アリール基としては、たとえばフェニル、トリル、キシリル、ピフェニル、 $o$ -テルフェニル、ナフチル、アントリル、フェナントリル等の基があげられる。ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素があげられる。

【0100】上記基に置換してもよい置換基としては、たとえばハロゲン原子、アミノ基、水酸基、エステル化されていてもよいカルボキシ基、シアノ基、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、アリール基を有することのある炭素数2～6のアルケニル基等があげられる。また、前記置換基の置換位置については特に限定されない。

【0101】また、本発明においては、上記例示のほか従来公知の正孔輸送物質、すなわち、たとえば2, 5-ジ(4-メチルアミノフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール等のオキサジアゾール系化合物、9-(4-ジエチルアミノスチリル)アントラセン等のスチリル系化合物、ポリビニルカルバゾール等のカルバゾール系化合物、有機ポリシラン化合物、1-フェニル-3-( $p$ -ジメチルアミノフェニル)ピラゾリン等のピラゾリン系化合物、ヒドラゾン系化合物、トリフェニルアミン系化合物、インドール系化合物、オキサゾール系化合物、イソオキサゾール系化合物、チアゾール系化合物、チアジアゾール系化合物、イミダゾール系化合物、ピラゾール系化合物、トリアゾール系化合物等の含窒素環系化合物、縮合多環式化合物等を用いることができる。

【0102】本発明において、電荷輸送剤は1種または2種以上を混合して用いられる。また、ポリビニルカルバゾール等の成膜性を有する電荷輸送材料を用いる場合には、結着樹脂は必ずしも必要でない。前記正孔輸送剤のうち、本発明では、イオン化電位 ( $I_p$ ) が4.8～5.6 eVのものを使用するのが好ましく、電界強度  $3 \times 10^5$  V/cm で  $1 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/V・秒以上の移動度を有するものがより好ましい。

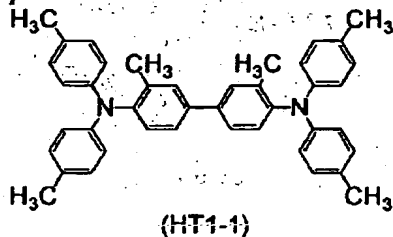
【0103】イオン化電位が前記範囲内にある正孔輸送剤を用いることによって、より一層残留電位が低下し、感度が向上する。その理由は必ずしも明らかではないが、以下のようなものと考えられる。すなわち、電荷発生剤から正孔輸送剤への電荷の注入のし易さは正孔輸送剤のイオン化電位と密接に関係しており、正孔輸送剤のイオン化電位が前記範囲よりも大きい場合には、電荷発生剤から正孔輸送剤への電荷の注入の程度が低くなるか、あるいは正孔輸送剤間での正孔の授受の程度が低くなるため、感度の低下が生じるものと認められる。一方、正孔輸送剤と電子輸送剤とが共存する系では、両者の間の相互作用、より具体的には電荷移動錯体の形成に注意する必要がある。両者の間にこのような錯体が形成されると、正孔と電子との間に再結合が生じ、全体として電荷の移動度が低下する。正孔輸送剤のイオン化電位

が前記範囲よりも小さい場合には、電子輸送剤との間に錯体を形成する傾向が大きくなり、電子-正孔の再結合が生じるために、見掛けの量子収率が低下し、感度の低下に結びつくものと思われる。

【0104】本発明に好適に使用できる正孔輸送剤の具体例としては、たとえば前記一般式(HT1)で表されるベンジジン誘導体に属する、式(HT1-1)：

【0105】

【化39】



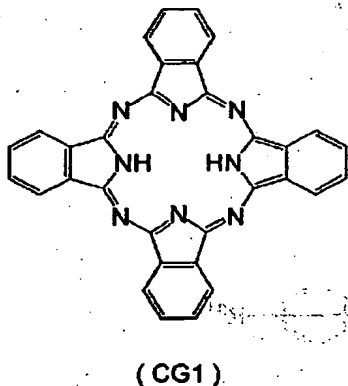
【0106】で表される化合物があげられる。

〈電荷発生剤〉電荷発生剤としては、たとえば下記的一般式(CG1)～(CG12)で表される化合物があげられる。

(CG1) 無金属フタロシアニン

【0107】

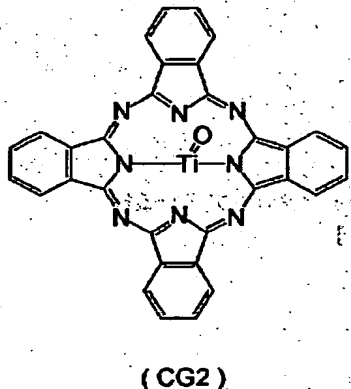
【化40】



【0108】(CG2) オキシチタニルフタロシアニン

【0109】

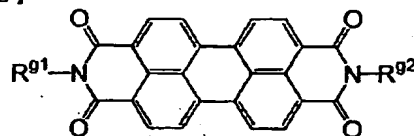
【化41】



【0110】(CG3) ペリレン顔料

【0111】

【化42】



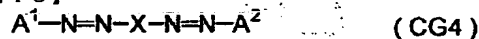
(CG3)

【0112】(式中、R<sup>91</sup> および R<sup>92</sup> は同一または異なって、炭素数が18以下の置換または未置換のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルカノイル基またはアラルキル基を示す。)

(CG4) ビスアゾ顔料

【0113】

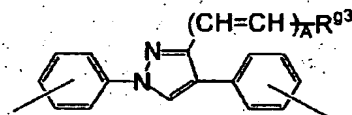
【化43】



【0114】(式中、A<sup>1</sup> および A<sup>2</sup> は同一または異なってカップラー残基を示し、Xは

【0115】

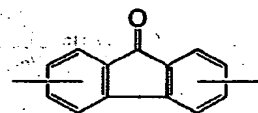
【化44】



【0116】(式中、R<sup>93</sup> は水素原子、アルキル基、アリール基または複素環式基を示し、アルキル基、アリール基または複素環式基は置換基を有していてもよい。Aは0または1を示す。)

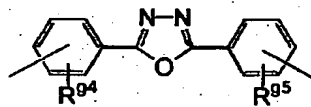
【0117】

【化45】



【0118】

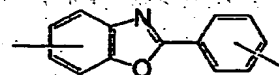
【化46】



【0119】(式中、R<sup>94</sup> および R<sup>95</sup> は同一または異なって、水素原子、炭素数1～5のアルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリール基またはアラルキル基を示す。)

【0120】

【化47】



【0121】

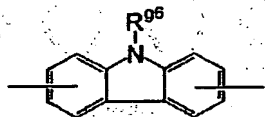
【化48】

21



【0122】

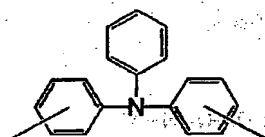
【化49】



【0123】(式中、 $R^{96}$  は水素原子、エチル基、クロロエチル基またはヒドロキシエチル基を示す。)

【0124】

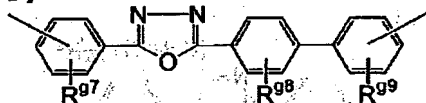
【化50】



【0125】または

【0126】

【化51】



【0127】(式中、 $R^{97}$ 、 $R^{98}$  および  $R^{99}$  は同一また

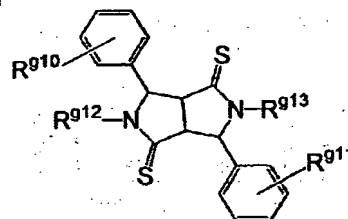
22

は異なって、水素原子、炭素数1～5のアルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリール基またはアラルキル基を示す。)である。]

(CG5) ジチオケトピロロピロール顔料

【0128】

【化52】



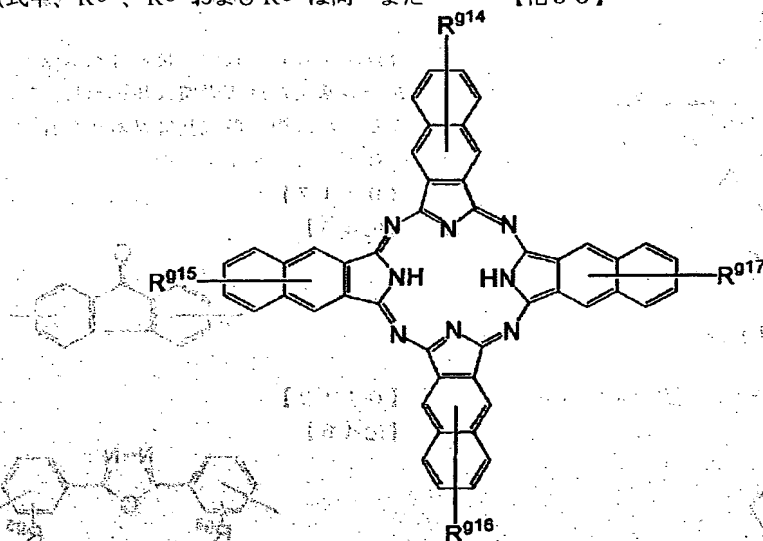
(CG5)

【0129】(式中、 $R^{910}$  および  $R^{911}$  は同一または異なって、水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子を示し、 $R^{912}$  および  $R^{913}$  は同一または異なって、水素原子、アルキル基またはアリール基を示す。)

(CG6) 無金属ナフトロシアニン顔料

【0130】

【化53】



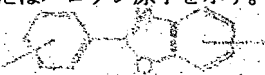
(CG6)

【0131】(式中、 $R^{914}$ 、 $R^{915}$ 、 $R^{916}$  および  $R^{917}$  は同一または異なって、水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子を示す。)

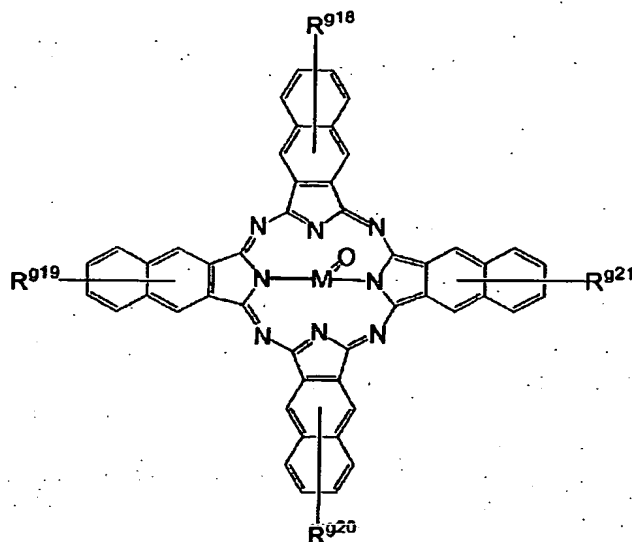
(CG7) 金属ナフトロシアニン顔料

【0132】

【化54】







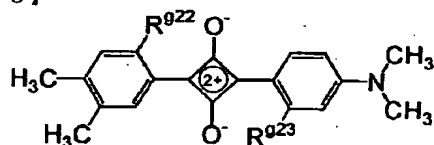
(CG7)

【0133】(式中、 $R^{918}$ 、 $R^{919}$ 、 $R^{920}$  および  $R^{921}$  は同一または異なって、水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子を示し、 $M$ はTiまたはVを示す。)

(CG8) スクアライン顔料

【0134】

【化55】



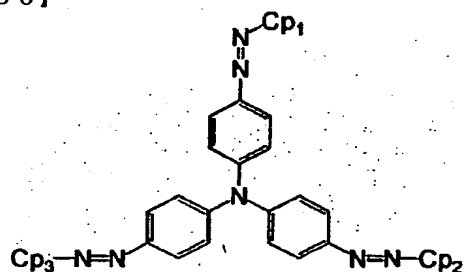
(CG8)

【0135】(式中、 $R^{922}$  および  $R^{923}$  は同一または異なって、水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子を示す。)

(CG9) トリスアゾ顔料

【0136】

【化56】



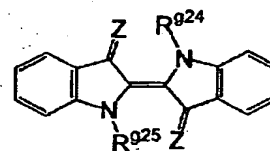
(CG9)

【0137】(式中、 $Cp_1$ 、 $Cp_2$  および  $Cp_3$  は同一または異なって、カップラー残基を示す。)

(CG10) インジゴ顔料

【0138】

【化57】



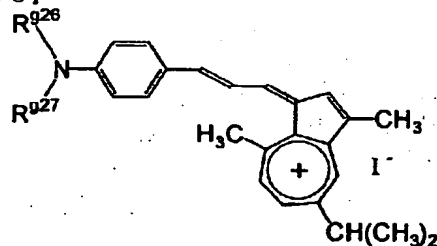
(CG10)

【0139】(式中、 $R^{924}$  および  $R^{925}$  は同一または異なって、水素原子、アルキル基またはアリール基を示し、 $Z$ は酸素原子または硫黄原子を示す。)

(CG11) アズレニウム顔料

【0140】

【化58】



(CG11)

【0141】(式中、 $R^{926}$  および  $R^{927}$  は同一または異なって、水素原子、アルキル基またはアリール基を示す。)

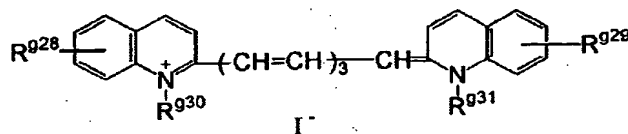
(CG12) シアニン顔料

【0142】

【化59】

25

26



(CG12)

【0143】(式中、 $R^{928}$  および  $R^{929}$  は同一または異なって、水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子を示し、 $R^{930}$  および  $R^{931}$  は同一または異なって、水素原子、アルキル基またはアリール基を示す。)

上記例示の電荷発生剤において、アルキル基としては、前述と同様な基があげられる。炭素数1~5のアルキル基は、前述の炭素数1~6のアルキル基からヘキシルを除いたものである。炭素数18以下の置換または未置換のアルキル基は、前述した炭素数1~6のアルキル基に加えて、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、トリデシル、ペンタデシル、オクタデシルなどを含む基である。シクロアルキル基としては、たとえばシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル等の炭素数3~8の基があげられる。アルコキシ基、アリール基およびアラルキル基としては前述と同様な基があげられる。アルカノイル基としては、たとえばホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、ペンタノイル、ヘキサノイル等があ

げられる。

【0144】複素環式基としては、たとえばチエニル、ピロリル、ピロリジニル、オキサゾリル、イソオキサゾリル、チアゾリル、イソチアゾリル、イミダゾリル、2H-イミダゾリル、ピラゾリル、トリアゾリル、テトラゾリル、ピラニル、ピリジル、ピペリジル、ピペリジノ、3-モルホリニル、モルホリノ、チアゾリルなどがあげられる。また、芳香族環と縮合した複素環式基であってもよい。

【0145】上記基に置換してもよい置換基としては、たとえばハロゲン原子、アミノ基、水酸基、エステル化されてもよいカルボキシル基、シアノ基、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、アリール基を有することのある炭素数2~6のアルケニル基等があげられる。 $A^1$ 、 $A^2$  および  $Cp1$ 、 $Cp2$ 、 $Cp3$  で表されるカップラー残基としては、たとえば下記一般式(21)~(27)に示す基があげられる。

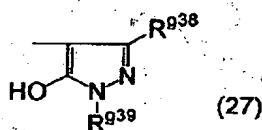
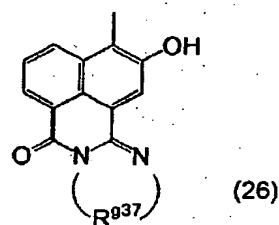
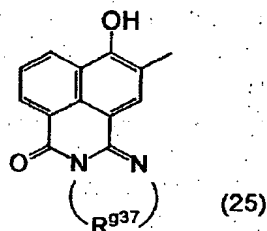
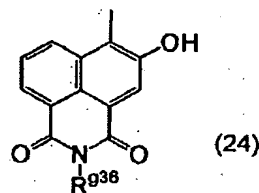
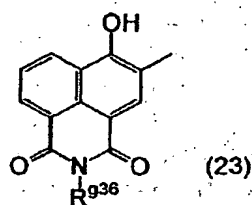
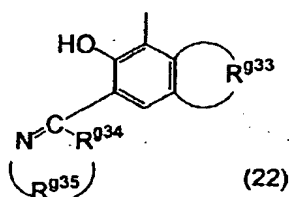
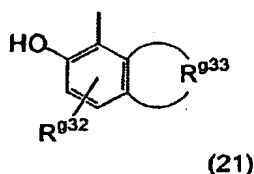
【0146】

【化60】

30

40

50



【0147】各式中、 $R^{932}$  は、カルバモイル基、スルファモイル基、アロファノイル基、オキサモイル基、アントラニロイル基、カルバゾイル基、グリシル基、ヒダントイル基、フタルアモイル基またはスクシンアモイル基を示す。これらの基は、ハロゲン原子、置換基を有してもよいフェニル基、置換基を有してもよいナフチル基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アルケニル基、カルボニル基、カルボキシル基等の置換基を有していてもよい。

【0148】 $R^{933}$  は、ベンゼン環と縮合して芳香族環、多環式炭化水素または複素環を形成するのに必要な原子団を示し、これらの環は前記と同様な置換基を有してもよい。 $R^{934}$  は、酸素原子、硫黄原子またはイミノ基を示す。 $R^{935}$  は、2価の鎖式炭化水素基または芳香族炭化水素基を示し、これらの基は前記と同様な置換基を有してもよい。

【0149】 $R^{936}$  は、アルキル基、アラルキル基、アリール基または複素環基を表し、これらの基は前記と同様な置換基を有してもよい。 $R^{937}$  は、2価の鎖式炭化水素基、芳香族炭化水素基または上記一般式(25)、(26)中の、下記式(28)

【0150】  
【化61】



【0151】で表される部分とともに複素環を形成するのに必要な原子団を表し、これらの環は前記と同様な置換基を有してもよい。 $R^{938}$  は、水素原子、アルキル基、アミノ基、カルバモイル基、スルファモイル基、アロファノイル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アリール基またはシアノ基を示し、水素原子以外の基は前記と同様な置換基を有していてもよい。

【0152】 $R^{939}$  は、アルキル基またはアリール基を示し、これらの基は前記と同様な置換基を有してもよい。アルケニル基としては、たとえばビニル、アリル、2-ブテニル、3-ブテニル、1-メチルアリル、2-ペンテニル、2-ヘキセニル等の炭素数が2~6のアルケニル基があげられる。

【0153】前記 $R^{933}$  において、ベンゼン環と縮合して芳香族環を形成するのに必要な原子団としては、たとえばメチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン等の炭

素数1~4のアルキレン基があげられる。上記R<sup>833</sup>とベンゼン環との縮合により形成される芳香族環としては、たとえばナフタリン環、アントラセン環、フェナントレン環、ピレン環、クリセン環、ナフタセン環等があげられる。

【0154】またR<sup>833</sup>において、ベンゼン環と縮合して多環式炭化水素を形成するのに必要な原子団としては、たとえば上記炭素数1~4のアルキレン基や、あるいはカルバゾール環、ベンゾカルバゾール環、ジベンゾフラン環等があげられる。またR<sup>833</sup>において、ベンゼン環と縮合して複素環を形成するのに必要な原子団としては、たとえばベンゾフラニル、ベンゾチオフェニル、インドリル、1H-インドリル、ベンゾオキサゾリル、ベンゾチアゾリル、1H-インダドリル、ベンゾイミダゾリル、クロメニル、クロマニル、イソクロマニル、キノリニル、イソキノリニル、シンノリニル、フタラジニル、キナゾニル、キノキサリニル、ジベンゾフラニル、カルバゾリル、キサントニル、アクリジニル、フェナントリジニル、フェナジニル、フェノキサジニル、チアントレニル等があげられる。

【0155】上記R<sup>833</sup>とベンゼン環との縮合により形成される芳香族性複素環基としては、たとえばチエニル、フリル、ピロリル、オキサゾリル、イソオキサゾリル、チアゾリル、イソチアゾリル、イミダゾリル、ピラゾリル、トリアゾリル、テトラゾリル、ピリジル、チアゾリルがあげられる。また、さらに他の芳香族環と縮合した複素環基（たとえばベンゾフラニル、ベンゾイミダゾリル、ベンゾオキサゾリル、ベンゾチアゾリル、キノリルなど）であってもよい。

【0156】前記R<sup>835</sup>、R<sup>837</sup>において、2価の鎖式炭化水素基としては、エチレン、プロピレン、ブチレン等があげられ、2価の芳香族炭化水素基としては、フェニレン、ナフチレン、フェナントリレン等があげられる。前記R<sup>836</sup>において、複素環基としては、ピリジル、ピラジル、チエニル、ピラニル、インドリル等があげられる。

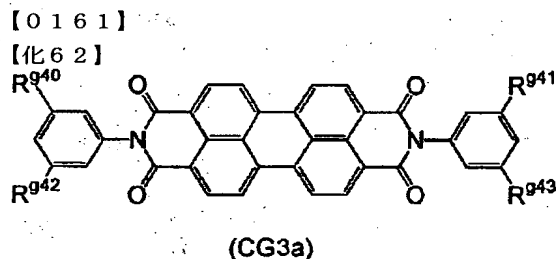
【0157】前記R<sup>837</sup>において、前記式(28)で表される部分とともに複素環を形成するのに必要な原子団としては、たとえばフェニレン、ナフチレン、フェナントリレン、エチレン、プロピレン、ブチレン等があげられる。上記R<sup>837</sup>と、前記式(28)で表される部分とにより形成される芳香族性複素環基としては、たとえばベンゾイミダゾール、ベンゾ〔f〕ベンゾイミダゾール、ジベンゾ〔e, g〕ベンゾイミダゾール、ベンゾピリミジン等があげられる。これらの基は前記と同様な置換基を有してもよい。

【0158】前記R<sup>838</sup>において、アルコキシカルボニル基としては、たとえばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル等の基があげられる。本発明においては、上記例示の

電荷発生剤のほかに、たとえばセレン、セレンーテル、アモルファスシリコン、ピリリウム塩、アンサンスロン系顔料、トリフェニルメタン系顔料、スレン系顔料、トルイジン系顔料、ピラゾリン系顔料、キナクリドン系顔料などの従来公知の電荷発生剤を用いることができる。

【0159】また、上記例示の電荷発生剤は、所望の領域に吸収波長を有するように、一種または二種以上を混合して用いることができる。その際、正孔輸送剤としてイオン化電位が4.8~5.6eVのものを使用することに関連して、この正孔輸送剤とのバランスを有する電荷発生剤、具体的にはイオン化電位が4.8~6.0eV、特に5.0~5.8eVの範囲にある電荷発生剤を用いるのが、残留電位の低減および感度の向上の観点から好ましい。

【0160】特に好適な電荷発生剤としては、前記一般式(CG1)で表されるX型無金属フタロシアニン、一般式(CG2)で表されるオキゾチタニルフタロシアニン等のフタロシアニン系顔料、前記一般式(CG3)で表されるペリレン系顔料などである。上記ペリレン系顔料としては、とくに一般式(CG3a)：



【0162】(式中、R<sup>840</sup>、R<sup>841</sup>、R<sup>842</sup>およびR<sup>843</sup>は同一または異なって、水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはアリール基を示す。)で表される化合物が好適に使用される。上記一般式(CG3a)において、置換基R<sup>840</sup>~R<sup>843</sup>に相当するアルキル基、アルコキシ基およびアリール基としては、前記と同様な基があげられる。

【0163】電荷発生剤のうち前記フタロシアニン系顔料は、700nm以上の波長領域に感度を有する感光体の電荷発生材料として好適である。すなわちフタロシアニン系顔料は、前記一般式(1)で表されるナフトキノ誘導体(電子輸送剤)とのマッチングに優れるため、この両者を併用した電子写真感光体は、上記波長領域において高感度であり、従って700nm以上の波長を有する光源を使用したデジタル光学系の画像形成装置に好適に使用することができる。

【0164】またペリレン系顔料は、可視領域に感度を有する感光体の電荷発生材料として好適である。とくにペリレン系顔料(CG3a)は、一般式(1)で表されるナフトキノ誘導体(電子輸送剤)とのマッチングに優れており、この両者を併用した電子写真感光体は、可視領域に

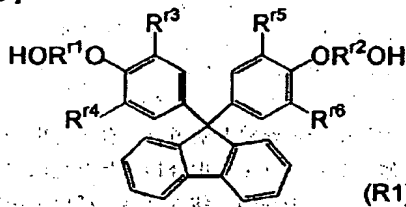
において高感度であり、従って可視領域の波長を有する光源を使用したアナログ光学系の画像形成装置に好適に使用することができる。

〔結着樹脂〕上記した各成分を分散させるための結着樹脂としては、従来より有機感光層に使用されている種々の樹脂を使用することができ、たとえばスチレン系重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、アクリル共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、塩素化ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、アイオノマー、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリエステル、アルキド樹脂、ポリアミド、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリスルホン、ジアルキルフタレート樹脂、ケトン樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリエステル樹脂等の熱可塑性樹脂や、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、その他架橋性の熱硬化性樹脂、さらにエポキシアグリレート、ウレタン-アクリレート等の光硬化性樹脂等があげられる。これらの結着樹脂は1種または2種以上を混合して用いることができる。好適な樹脂は、スチレン系重合体、アクリル系重合体、スチレン-アクリル系共重合体、ポリエステル、アルキド樹脂、ポリカーボネート、ポリアリレート等である。

【0165】とくに一般式(R1)：

【0166】

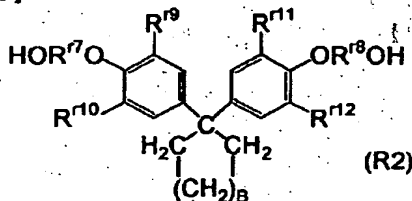
【化63】



【0167】〔式中、 $R^{13}$  および  $R^{14}$  は同一または異なって炭素数2～4のアルキレン基を示し、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$  および  $R^{18}$  は同一または異なって水素原子、炭素数1～4のアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示す。〕で表されるジヒドロキシ化合物、一般式(R2)：

【0168】

【化64】

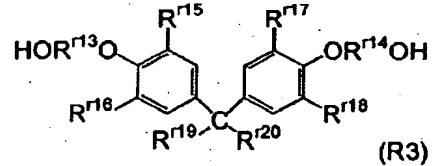


【0169】〔式中、 $R^{17}$  および  $R^{18}$  は同一または異なって炭素数2～4のアルキレン基を示し、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$  および  $R^{22}$  は同一または異なって水素原

子、炭素数1～4のアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示す。Bは2以上の整数である。〕で表されるジヒドロキシ化合物、および一般式(R3)：

【0170】

【化65】



【0171】〔式中、 $R^{13}$  および  $R^{14}$  は同一または異なって炭素数2～4のアルキレン基を示し、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$  および  $R^{18}$  は同一または異なって水素原子、炭素数1～4のアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示す。 $R^{19}$  および  $R^{20}$  は同一または異なって炭素数1～10のアルキル基を示す。〕で表されるジヒドロキシ化合物のうちの少なくとも1種を用いた、実質的に線状の共重合体であるポリエステル樹脂が、導電性気体との接着性にすぐれるとともに、耐摩耗性等の機械的特性にもすぐれるため、結着樹脂として好適に使用される。

【0172】上記ポリエステル樹脂は、具体的には、上記3種のジヒドロキシ化合物のうちの少なくとも1種を含むジオール成分と、ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体等の酸成分とを重縮合させてえられる共重合体である。ここでジオール成分中のジヒドロキシ化合物の割合は10モル%以上、好ましくは30モル%以上、より好ましくは50モル%以上である。ジヒドロキシ化合物の割合が10モル%より低いと、耐熱性が不十分となって、感光層が熱により変形しやすくなり、また電荷発生剤等の分散性や、有機溶剤への溶解性が低下する傾向にある。

【0173】また、上記ポリエステル樹脂は、クロロホルム中、20℃で測定した極限粘度が、0.3dl/g以上、好ましくは0.4dl/g以上であるのが好ましい。極限粘度が0.3dl/g未満では、感光体の機械的特性、特に耐摩耗性などが低下する。一方、極限粘度が0.3dl/g以上であれば充分な機械的特性を有する成形品が得られるが、極限粘度が大きくなるほど、溶媒へ溶解させるのに時間がかかるようになり、溶液の粘度も上昇する傾向にある。特に溶液の粘度が高すぎると、有機感光層形成用塗布液を導電性基体上に塗布するのが困難になるので、極限粘度が2.5dl/g以上になると実用上の問題が生じる。最適な極限粘度を有するポリエステル樹脂は、分子量調節剤、重合時間、重合温度等の溶融重合条件と、後工程の鎖伸長反応の条件を調節することにより容易に得られる。

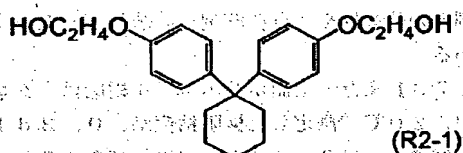
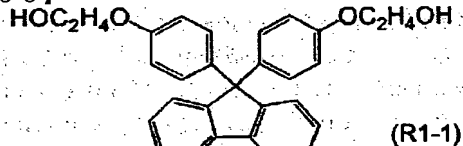
【0174】なお、ジヒドロキシ化合物を示す前記一般式(R1)～(R3)において、基 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ に相当する炭素数2～4のアルキレン基と

しては、エチレン、プロピレン、ブチレンがあげられる。また基 $R^{13} \sim R^{16}$ 、 $R^{19} \sim R^{12}$ 、 $R^{15} \sim R^{18}$ に相当する炭素数1~4のアルキル基としては、メチル、エチル、ノルマルプロピル、イソプロピル、ノルマルブチル、イソブチル、第2級ブチル、第3級ブチルがあげられ、アリール基としては、たとえばフェニル、トリル、キシリル、ビフェニリル、ナフチル、アントリル、フェナントリル等があげられる。さらにアラルキル基としては、たとえばベンジル、ベンズヒドリル、トリチル、フェネチル等があげられる。

【0175】また、一般式(R3)において基 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ に相当する炭素数1~10のアルキル基としては、前記炭素数1~4のアルキル基の他、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシルがあげられる。かかるジヒドロキシ化合物としては種々あげられるが、とくに前記一般式(R1)で表されるジヒドロキシ化合物に属する、式(R1-1)で表される9,9-ビス〔4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル〕フルオレンや、あるいは前記一般式(R2)で表されるジヒドロキシ化合物に属する、式(R2-1)で表される1,1'-ビス〔4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル〕-シクロヘキサジが、好適なものとして例示される。

【0176】

【化66】

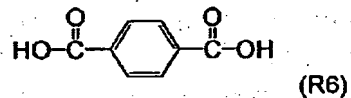
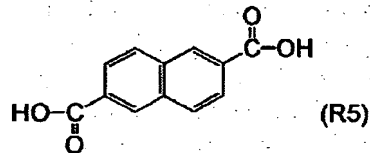
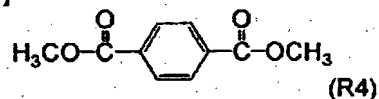


【0177】上記ジヒドロキシ化合物とともにポリエステル樹脂を構成する酸成分としては、たとえばテレフタル酸、イソフタル酸、1,2-ナフタレンジカルボン酸、1,3-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、1,6-ナフタレンジカルボン酸、1,7-ナフタレンジカルボン酸、1,8-ナフタレンジカルボン酸、2,3-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、2,2'-ビフェニルジカルボン酸、3,3'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、9,9-ビス〔4-カルボキシフェニル〕フルオレン等の芳香族ジカルボン酸、またはマレイン酸、アジピン酸、セバシン酸、デカメチレンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸、またはこれらジカルボン酸のエステル形成性誘

導体があげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。とくに好適な酸成分としては、これに限定されないがたとえば、式(R4)で表されるテレフタル酸ジメチルエステル、式(R5)で表される2,6-ナフタレンジカルボン酸、式(R6)で表されるテレフタル酸等があげられる。

【0178】

【化67】

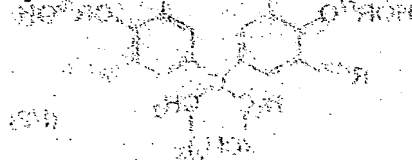


【0179】また他のジオール成分としては、たとえばエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,3-ペンタンジオール、1,4-ペンタンジオール、1,5-ペンタンジオールなどの脂肪族グリコール類、1,1'-ビス〔4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル〕-1-フェニルエタン、2,2'-ビス〔4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル〕-3-メチルペンタン等の、主鎖または側鎖に芳香族環を有するジオール、ビス〔4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル〕スルホン等の、主鎖に芳香族環と硫黄とを有する化合物、あるいはその他のジヒドロキシ化合物、たとえばトリシクロデカンジメチロール等の1種または2種以上を用いることができる。

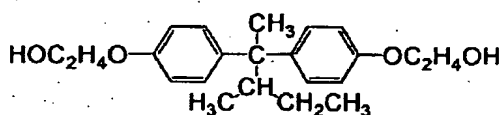
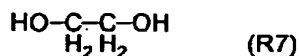
【0180】とくに好適なジオール成分としては、これに限定されないがたとえば、式(R7)で表されるエチレングリコールや、式(R8)で表される2,2'-ビス〔4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル〕-3-メチルペンタン等があげられる。

【0181】

【化68】



35



(R8)

【0182】上記各成分を重縮合させてポリエステル樹脂を製造するには、たとえばエステル交換法、直接重合法等の熔融重合法や、溶液重合法、界面重合法等の、通常のポリエステル樹脂の製造に利用される公知の方法から、適宜の方法を選択すればよい。またその際の重合触媒等の反応条件についても、通常のポリエステル樹脂の製造と同様でよい。

【0183】上記ポリエステル樹脂を、熔融重合法のうちエステル交換法で製造するには、一般式(R1)~(R3)から選ばれる少なくとも1種のジヒドロキシ化合物は、樹脂中のジオール成分の10~95モル%であることが好ましい。ジオール成分の割合が95モル%を超えると、熔融重合反応が進まなかったり、重合時間が著しく長くなる等の問題を生じる。ただし、95モル%より多い場合でも、溶液重合法または界面重合法で容易に製造することができる。

【0184】また、酸成分と、ジヒドロキシ化合物(R1)~(R3)を含むジオール成分とを共重合したポリエステル樹脂(非晶質)では、ポリスチレン換算の重量平均分子量で10万(クロロホルム中の極限粘度で2.5dl/g)が従来公知の重合法で容易に得られる限界である。2.5dl/g以上の極限粘度を有する高分子のポリエステル樹脂を得るには、上述した方法によって重合した後、ジイソシアネートと反応させるのがよい。この後処理により、ポリエステル樹脂の分子鎖が伸長し、クロロホルム中での極限粘度を容易に2.5dl/g以上にすることができ、磨耗性等の機械的特性を向上させることができる。

【0185】ジイソシアネートには、2つのイソシアネート基が同一の分子に存在する化合物すべてが含まれる。具体的には、たとえばヘキサメチレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、メチレン-4,4'-ビスフェニルジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、3-イソシアネートメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート等があげられる。これらは単独または2種以上を混合して使用してもよい。これらの中では、とくにメチレン-4,4'-ビスフェニルジイソシアネートが好適である。

【0186】ポリエステル樹脂と反応させるジイソシアネートの量は、数平均分子量を基にして計算したポリエ

36

ステル樹脂のモル数に対して、通常0.5~1.3倍の範囲、好ましくは0.8~1.1倍の範囲が好適である。ポリエステル樹脂分子の末端はアルコール性のOHであり、ジイソシアネートはアルコールと反応してウレタン結合を形成することにより、ポリエステル樹脂の鎖伸長が達成される。このとき、ポリエステル樹脂中に導入されるウレタン結合の量はモル分率で通常1%以下になるため、樹脂全体としての屈折率、複屈折、ガラス転移点、透明性などの物理的特性は処理前のポリエステル樹脂と変わらない。

【0187】上述した鎖伸長反応において必要ならば適当な触媒を用いてもよい。触媒としては、オクチル酸スズ、ジラウリル酸ジブチルスズ、ナフテン酸鉛などの金属触媒、ジアソビスシクロ[2,2,2]オクタン、トリ-N-ブチルアミンなどが好適である。触媒の添加量は鎖伸長反応温度にもよるが、通常1モルのジイソシアネートに対して0.01モル以下、好ましくは0.001モル以下添加される。

【0188】反応は熔融状態の上述したポリエステル樹脂に触媒とジイソシアネートとを適量加え、乾燥窒素の気流下で攪拌することによって進行する。鎖伸長反応の反応温度は条件によって異なるが、有機溶媒中で行う場合は溶剤の沸点以下の温度で、有機溶媒を使用しない場合はポリエステル樹脂のガラス転移点以上の温度に設定することが望ましい。反応温度によって到達できる分子量や副反応による着色の度合いが決まるため、目的とする分子量と反応前のポリエステル樹脂の分子量などから勘案して、最適な反応系とそれに適合した反応温度を選択することができる。たとえば、有機溶媒としてトリクロロベンゼンを用いた場合、130~150℃の範囲での反応が可能となり、副反応による着色は殆どない。

【0189】上述したポリエステル樹脂の鎖伸長反応により分子量は大幅に増大し、極限粘度の増加が達成される。反応前の分子量によって最終の到達し得る分子量は異なるが、通常は反応温度と反応時間、さらにジイソシアネートの量を変えることにより、鎖伸長ポリエステル樹脂の分子量を、目的とする値にすることができる。これは場合により異なるので反応温度と反応時間等を特定することは困難であるが、一般には温度が高いほど、また反応時間が長いほど分子量が上がる。また、ジイソシアネートの量は数平均分子量より求めたポリエステル樹脂のモル数と等量ないしは1.1等量あたりが最も鎖伸長の効果が高い。

【0190】通常、酸成分と、ジヒドロキシ化合物(R1)~(R3)を含むジオール成分とを共重合したポリエステル樹脂の分子量は2万程度(極限粘度で0.5dl/g)で、最大でも10万程度(極限粘度で2.5dl/g)である。たとえば、最も容易に製造できる2万程度のポリエステル樹脂を原料として鎖伸長反応をすると、極限粘度が0.7~1.5dl/gの高分子量のポリエ

ル樹脂が得られる。

【0191】鎖伸長したポリエステル樹脂は一般的に分子量分布が広がる。溶融重合で製造した上述の特殊ジヒドロキシ化合物を共重合した非晶質ポリエステル樹脂の分子量分布は、反応諸条件によって異なるが、重量平均分子量と数平均分子量との比で、通常2程度である。鎖伸長反応後は、通常4程度かそれ以上になる。分子量分布があると好ましくない場合には、必要に応じて通常知られている分子量分別法を用いて分子量分布を制御することができる。かかる分子量分別法としては、たとえ

ば貧溶媒による再沈法、ゲルを充填したカラム中を通過させて分子の大きさでふるい分けをする方法のほか、Analysis of polymers, T. R. Crompton, Pergamon Press に記載の方法などを用いることができる。

【0192】また上記ポリエステル樹脂は、ポリカーボネート樹脂と混合して用いてもよい。これにより、ポリエステル樹脂と相溶性の悪い材料を組み合わせる場合でも、ポリカーボネート樹脂によって相溶性を改善できるという利点がある。次に、本発明の電子写真感光体の製造方法について説明する。単層型の電子写真感光体を得るには、所定の電子輸送剤を、電荷発生剤、正孔輸送剤、結着樹脂等と共に適当な溶剤に溶解または分散した塗布液を、塗布等の手段によって導電性基体上に塗布し、乾燥させればよい。

【0193】単層型の感光体においては、結着樹脂100重量部に対して電荷発生剤は0.1~50重量部、好ましくは0.5~30重量部の割合で配合され、電子輸送剤は5~100重量部、好ましくは10~80重量部の割合で配合される。また、正孔輸送剤は5~500重量部、好ましくは25~200重量部の割合で配合する。さらに、正孔輸送剤と電子輸送剤との総量は、結着樹脂100重量部に対して20~500重量部、好ましくは30~200重量部であるのが適当である。単層型の感光層に電子受容性化合物を含有させる場合は、電子受容性化合物を結着樹脂100重量部に対して0.1~40重量部、好ましくは0.5~20重量部で配合するのが適当である。

【0194】また、単層型の感光層の厚さは5~100 $\mu\text{m}$ 、好ましくは10~50 $\mu\text{m}$ である。積層型の電子写真感光体を得るには、まず導電性基体上に、蒸着または塗布等の手段によって電荷発生剤を含有する電荷発生層を形成し、ついでこの電荷発生層上に、電子輸送剤と結着樹脂とを含む塗布液を塗布等の手段によって塗布し、乾燥させて電荷輸送層を形成すればよい。

【0195】積層型感光体においては、電荷発生層を構成する電荷発生剤と結着樹脂とは、種々の割合で使用することができるが、結着樹脂100重量部に対して電荷発生剤を5~1000重量部、好ましくは30~500重量部の割合で配合するのが適当である。電荷発生層に電子受容性化合物を含有させる場合は、電子受容性化合

物を結着樹脂100重量部に対して0.1~40重量部、好ましくは0.5~20重量部で配合するのが適当である。また、電荷発生層に電子輸送剤を含有させる場合は、電子輸送剤を結着樹脂100重量部に対して0.5~50重量部、好ましくは1~40重量部で配合するのが適当である。

【0196】電荷輸送層を構成する電子輸送剤と結着樹脂とは、電荷の輸送を阻害しない範囲および結晶化しない範囲で種々の割合で使用することができるが、光照射により電荷発生層で生じた電荷が容易に輸送できるように、結着樹脂100重量部に対して電子輸送剤を10~500重量部、好ましくは25~100樹脂の割合で配合するのが適当である。電荷輸送層に電子受容性化合物を含有させる場合は、電子受容性化合物を結着樹脂100重量部に対して0.1~40重量部、好ましくは0.5~20重量部で配合するのが適当である。

【0197】また、積層型の感光層の厚さは、電荷発生層が0.01~5 $\mu\text{m}$ 程度、好ましくは0.1~3 $\mu\text{m}$ 程度であり、電荷輸送層が2~100 $\mu\text{m}$ 、好ましくは5~50 $\mu\text{m}$ 程度である。単層型感光体にあつては、導電性基体と感光層との間に、また積層型感光体にあつては、導電性基体と電荷発生層との間、導電性基体と電荷輸送層との間または電荷発生層と電荷輸送層との間に、感光体の特性を阻害しない範囲でバリア層が形成されていてもよい。また、感光体の表面には、保護層が形成されていてもよい。

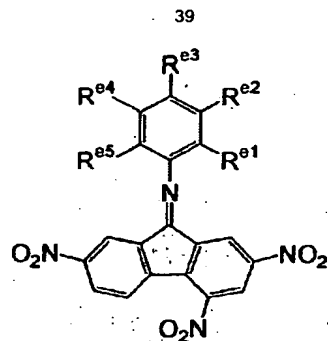
【0198】単層型および積層型の各感光層には、電子写真特性に悪影響を与えない範囲で、それ自体公知の種々の添加剤、たとえば酸化防止剤、ラジカル捕捉剤、一重項クエンチャー、紫外線吸収剤等の劣化防止剤、軟化剤、可塑剤、表面改質剤、増量剤、増粘剤、分散安定剤、ワックス、アクセプター、ドナー等を配合することができる。

【0199】また、感光層の感度を向上させるために、たとえばテルフェニル、ハロナフトキノン類、アセナフチレン等の公知の増感剤を電荷発生剤と併用してもよい。また、電子輸送剤であるナフトキノン誘導体とともに、従来公知の他の電子輸送剤を感光層に含有させてもよい。このような電子輸送剤としては、高い電子輸送能を有する種々の化合物、たとえば前記一般式(2)のベンゾキノン系化合物や、一般式(3)のジフェノキノン系化合物のほか、下記の一般式(ET1)~(ET12)で表される化合物等があげられる。

【0200】

【化69】



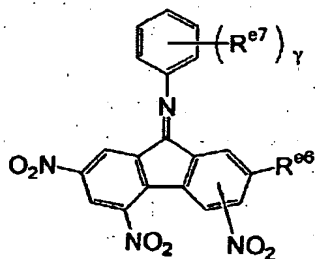


(ET1)

【0201】(式中、 $R^{e1}$ 、 $R^{e2}$ 、 $R^{e3}$ 、 $R^{e4}$  および  $R^{e5}$  は同一または異なって、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアラルキル基、置換基を有してもよいフェノキシ基またはハロゲン原子を示す。)

【0202】

【化70】

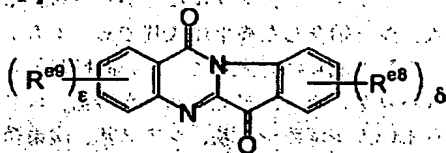


(ET2)

【0203】(式中、 $R^{e6}$  はアルキル基、 $R^{e7}$  は置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアラルキル基、ハロゲン原子またはハロゲン化アルキル基を示す。 $\gamma$  は0～5の整数を示す。なお、 $\gamma$  が2以上のとき、各  $R^{e7}$  は互いに異なってもよい。)

【0204】

【化71】

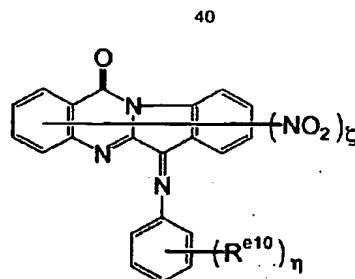


(ET3)

【0205】(式中、 $R^{e8}$  および  $R^{e9}$  は同一または異なって、アルキル基を示す。 $\delta$  は1～4の整数を示し、 $\epsilon$  は0～4の整数を示す。なお、 $\delta$  および  $\epsilon$  が2以上のとき、各  $R^{e8}$  および  $R^{e9}$  は異なってもよい。)

【0206】

【化72】

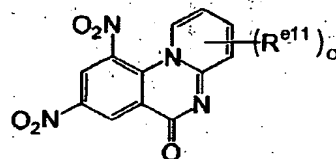


(ET4)

10 【0207】(式中、 $R^{e10}$  はアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルキル基またはハロゲン原子を示す。 $\zeta$  は0～4、 $\eta$  は0～5の整数である。なお、 $\eta$  が2以上のとき、各  $R^{e10}$  は異なってもよい。)

【0208】

【化73】

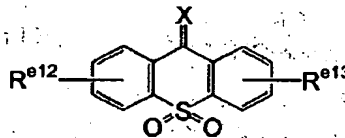


(ET5)

20 【0209】(式中、 $R^{e11}$  はアルキル基を示し、 $\sigma$  は1～4の整数である。なお、 $\sigma$  が2以上のとき、各  $R^{e11}$  は異なってもよい。)

【0210】

【化74】

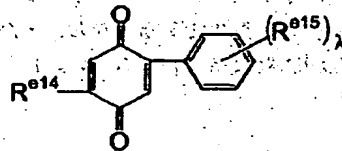


(ET6)

30 【0211】(式中、 $R^{e12}$  および  $R^{e13}$  は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アラルキルオキシカルボニル基、アルコキシ基、水酸基、ニトロ基またはシアノ基を示す。Xは基：O、N-CNまたはC(CN)<sub>2</sub>を示す。)

【0212】

40 【化75】



(ET7)

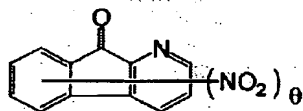
【0213】(式中、 $R^{e14}$  は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基または置換基を有することのあるフェニル基を示し、 $R^{e15}$  は水素原子、ハロゲン原子、置換基を有することのあるアルキル基、置換基を有することの

41

あるフェニル基、アルコキシカルボニル基、N-アルキルカルバモイル基、シアノ基またはニトロ基を示す。 $\lambda$ は1~3の整数である。なお、 $\lambda$ が2以上のとき、各 $R^{e15}$ は互いに異なってもよい。)

【0214】

【化76】

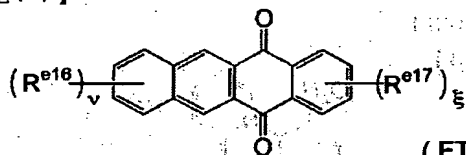


(ET8)

【0215】(式中、 $\theta$ は1~2の整数である。)

【0216】

【化77】

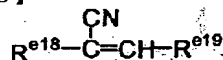


(ET9)

【0217】(式中、 $R^{e16}$  および  $R^{e17}$  は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有することのあるアルキル基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシカルボニル基を示す。 $\nu$ および $\xi$ は1~3の整数である。なお、 $\nu$ または $\xi$ が2以上のとき、各 $R^{e16}$  および  $R^{e17}$  は互いに異なってもよい。)

【0218】

【化78】

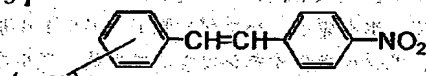


(ET10)

【0219】(式中、 $R^{e18}$  および  $R^{e19}$  は同一または異なって、フェニル基、多環芳香族基または複素環式基を示し、これらの基は置換基を有していてもよい。)

【0220】

【化79】



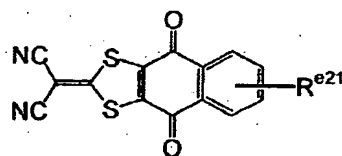
(ET11)

【0221】(式中、 $R^{e20}$  はアミノ基、ジアルキルアミノ基、アルコキシ基、アルキル基またはフェニル基を示し、 $\pi$ は1~2の整数である。なお、 $\pi$ が2のとき、各 $R^{e20}$ は互いに異なってもよい。)

【0222】

【化80】

42



(ET12)

【0223】(式中、 $R^{e21}$  は水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基またはアラルキル基を示す。)

す。)などがあげられ、さらにマロニトリル、チオピラン系化合物、テトラシアノエチレン、2, 4, 8-トリニトロチオキサントン、ジニトロベンゼン、ジニトロアントラセン、ジニトロアクリジン、ニトロアントラキノン、ジニトロアントラキノン、無水コハク酸、無水マレイン酸、ジブロモ無水マレイン酸等があげられる。

【0224】上記例示の電子輸送剤において、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基およびハロゲン原子としては、前述と同様な基があげられる。ハロゲン化アルキル基としては、たとえばクロロメチル、ブロモメチル、フルオロメチル、ヨードメチル、2-クロロエチル、1-フルオロエチル、3-クロロプロピル、2-ブロモプロピル、1-クロロプロピル、2-クロロ-1-メチルエチル、1-ブロモ-1-メチルエチル、4-ヨードブチル、3-フルオロブチル、3-クロロ-2-メチルプロピル、2-ヨード-2-メチルプロピル、1-フルオロ-2-メチルプロピル、2-クロロ-1, 1-ジメチルエチル、2-ブロモ-1, 1-ジメチルエチル、5-ブロモペンチル、4-クロロヘキシルなどのアルキル基の部分が炭素数1~6のハロゲン化アルキル基があげられる。

【0225】多環芳香族基としては、たとえばナフチル、フェナントリル、アントリルなどがあげられる。複素環式基としては、たとえばチエニル、ピロリル、ピロリジニル、オキサゾリル、イソオキサゾリル、チアゾリル、イソチアゾリル、イミダゾリル、2H-イミダゾリル、ピラゾリル、トリアゾリル、テトラゾリル、ピラニル、ピリジル、ピペリジル、ピペリジノ、3-モルホリニル、モルホリノ、チアゾリルなどがあげられる。また、芳香族環と縮合した複素環式基であってもよい。

【0226】上記基に置換してもよい置換基としては、たとえばハロゲン原子、アミノ基、水酸基、エステル化されてもよいカルボキシ基、シアノ基、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、アリール基を有することのある炭素数2~6のアルケニル基等が挙げられる。本発明の感光体に使用される導電性基体としては、導電性を有する種々の材料を使用することができ、たとえばアルミニウム、鉄、銅、スズ、白金、銀、バナジウム、モリブデン、クロム、カドミウム、チタン、ニッケル、パラジウム、インジウム、ステンレス鋼、真鍮等の金属単体や、上記金属が蒸着またはラミネ

ートされたプラスチック材料、ヨウ化アルミニウム、酸化スズ、酸化インジウム等で被覆されたガラス等があげられる。

【0227】導電性基体はシート状、ドラム状等の何れであってもよく、基体自体が導電性を有するか、あるいは基体の表面が導電性を有していればよい。また、導電性基体は、使用に際して、充分な機械的強度を有するものが好ましい。本発明における感光層は、前記した各成分を含む樹脂組成物を溶剤に溶解ないし分散した塗布液を導電性基体上に塗布、乾燥して製造される。

【0228】すなわち、前記例示の電荷発生剤、電荷輸送剤、結着樹脂等を、適当な溶剤とともに、公知の方法、たとえば、ロールミル、ボールミル、アトライタ、ペイントシェーカーあるいは超音波分散器等を用いて分散混合して塗布液を調製し、これを公知の手段により塗布、乾燥すればよい。塗布液をつくるための溶剤としては、種々の有機溶剤が使用可能であり、たとえばメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール類、*n*-ヘキサン、オクタン、シクロヘキサン等の脂肪族系炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ジクロロメタン、ジクロロエタン、四塩化炭素、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸メチル等のエステル類、ジメチルホルムアルデヒド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等があげられる。これらの溶剤は1種又は2種以上を混合して用いることができる。さらに、電荷輸送材料や電荷発生材料の分散性、感光層表面の平滑性をよくするために界面活性剤、レベリング剤等を使用してもよい。

【0229】

【実施例】以下に本発明を、合成例、実施例、比較例に基づいて説明する。

《ナフトキノ誘導体》

合成例1〔2-オキシカルボニルエチルー3-フェニルー1, 4-ナフトキノンの合成〕

還流管を接続した500mlの2つ口フラスコに、前記一般式(1b)中のR<sup>3</sup>がフェニル基である2-フェニルー1, 3-インダンジオン4.1g(18.4mmol)と、保護媒体として流動パラフィンを使用した水素化ナトリウム7.4g(60%, 185mmol)とを加え、フラスコ内を十分に脱気、乾燥した後、アルゴンガスで置換し、さらにフラスコを氷冷しつつ、脱水テトラヒドロフラン250mlを加えた。

【0230】つぎに上記溶液に、前記一般式(1c)中のR<sup>3</sup>がエチル基であるプロモ酢酸エチルエステル6.1g(36.8mmol)をゆっくり滴下した後、溶液を、還

流下で5時間、かく拌して反応させた。そして反応終了後の液を、1Nの塩酸水溶液400ml中に加えて結晶を析出させ、この結晶を、洗浄液が中性になるまで水洗した後、エタノールから再結晶処理して、前記一般式(1d)中のR<sup>3</sup>がエチル基であるエチルー1, 3-ジケート2-フェニルインダン-2-アセテート(収量46.5g、収率82%)を合成した。

【0231】つぎに、還流管を接続した500mlの2つ口フラスコに、上記エチルー1, 3-ジケート2-フェニルインダン-2-アセテート45g(146mmol)と、保護媒体として流動パラフィンを使用した水素化ナトリウム5.9g(60%, 148mmol)とを加え、フラスコ内を十分に脱気、乾燥した後、アルゴンガスで置換し、さらにフラスコを氷冷しつつ、脱水テトラヒドロフラン200mlを加えた。

【0232】そして上記溶液を、還流下で3時間、かく拌して反応させた後、液を、1Nの塩酸水溶液400ml中に加えて結晶を析出させ、この結晶を、洗浄液が中性になるまで水洗した後、エタノールから再結晶処理して、前記一般式(1e)中のR<sup>3</sup>がエチル基である1, 4-ジヒドロキシ-2-オキシカルボニルエチルー3-フェニルナフタレン(収量36g、収率80%)を合成した。

【0233】つぎに、500mlの三角フラスコに、上記1, 4-ジヒドロキシ-2-オキシカルボニルエチルー3-フェニルナフタレン35g(114mmol)と、酸化銀26.4g(114mmol)と、クロロホルム300mlとを加えて、室温下で5時間、かく拌した後、液中に析出した固体を除去し、液を濃縮して結晶を析出させた。

【0234】そしてこの結晶をエタノールから再結晶処理して、前記式(10-1)で表される標記化合物を製造した(収量29.7g、収率85%)。この生成物の融点は90℃であった。また、上記生成物の赤外線吸収スペクトルを図2に示す。

合成例2〔2-オキシカルボニルベンジル-3-フェニルー1, 4-ナフトキノンの合成〕

前記一般式(1c)中のR<sup>3</sup>がベンジル基であるプロモ酢酸ベンジルエステル8.43g(36.8mmol)を使用したこと以外は、合成例1と同様にして、前記式(10-3)で表される標記化合物を製造した(収量51.1g、収率75%)。

【0235】この生成物の融点は122~123℃であった。また、上記生成物の赤外線吸収スペクトルを図3に示す。

合成例3〔3-メチルー2-オキシカルボニルベンジル-1, 4-ナフトキノンの合成〕

安息香酸エチルエステル5.0g(33.0mmol)と、プロピオン酸エチルエステル23g(230mmol)と、冷却したテトラヒドロフラン200mlの混合液

に、氷冷下、水素化ナトリウム15.8g (395mmol)を加えた後、還流下で反応させた。なお上記還流中、薄層クロマトグラフ(TLC)により反応を追跡した。

【0236】反応終了後の反応液に塩酸水を加え、次いで有機成分をクロロホルムで抽出し、油層を分取して硫酸ナトリウムで乾燥した後、溶媒を減圧留去して粗生成物をえた。つぎに上記粗生成物を、103~107℃/5mmHgの条件下で減圧蒸留により精製して、無色の液体である2-ベンゾイルプロピオン酸エチルエステル(収量30.6g、収率65.2%)を合成した。

【0237】つぎに、上記2-ベンゾイルプロピオン酸エチルエステル30.6g(149mmol)に濃硫酸260gを加えて85℃で約30分間、かく拌した後、この反応液を氷に加え、次いで有機成分をクロロホルムで抽出し、油層を分取して硫酸ナトリウムで乾燥した。そして溶媒を減圧留去して、オイル分を含む結晶である、前記一般式(1b)中のR<sup>1</sup>がメチル基である2-メチル-1,3-インダンジオン8.27g(収量8.27g、収率35.0%)を合成した。

【0238】つぎに、上記2-メチル-1,3-インダンジオン29.4g(184mmol)を使用したこと以外は、合成例2と同様にして、前記式(10-4)で表される標記化合物を製造した(収量23.6g、収率3.6%)。この生成物の融点は83~84℃であった。また、上記生成物の赤外線吸収スペクトルを図4に示す。

【0239】合成例4〔2-(オキシカルボニル-4-メチルフェニル)-3-フェニル-1,4-ナフトキノンの合成〕

500mlのナスフラスコに、塩化メチレン200mlと、p-クレゾール39.7g(367mmol)と、プロモ酢酸51g(367mmol)とを加え、氷冷下でかく拌しつつ、N,N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド75.8g(367mmol)をゆっくり滴下した後、溶液を、室温下で12時間、かく拌して反応させた。

【0240】そして、反応終了後に液中に析出した固体を除去し、液を濃縮して、前記一般式(1c)中のR<sup>3</sup>がp-メチルフェニル基であるプロモ酢酸-p-メチルフェニルエステル(収量83g、収率99%)を合成した。つぎに、還流管を接続した500mlの2つ口フラスコに、前記一般式(1b)中のR<sup>1</sup>がフェニル基である2-フェニル-1,3-インダンジオン41g(184mmol)と、保護媒体として流動パラフィンを使用した水素化ナトリウム7.4g(60%、185mmol)とを加え、フラスコ内を十分に脱気、乾燥した後、アルゴンガスで置換し、さらにフラスコを氷冷しつつ、脱水テトラヒドロフラン250mlを加えた。

【0241】つぎに上記溶液に、前記プロモ酢酸-p-メチルフェニルエステル84.3g(368mmol)

をゆっくり滴下した後、溶液を、還流下で5時間、かく拌して反応させた。そして反応終了後の液を、1Nの塩酸水溶液400ml中に加えて結晶を析出させ、この結晶を、洗浄液が中性になるまで水洗した後、エタノールから再結晶処理して、前記一般式(1d)中のR<sup>3</sup>がp-メチルフェニル基であるp-メチルフェニル-1,3-ジケト-2-フェニルインダン-2-アセテート(収量56.5g、収率83%)を合成した。

【0242】つぎに、還流管を接続した500mlの2つ口フラスコに、上記p-メチルフェニル-1,3-ジケト-2-フェニルインダン-2-アセテート54g(146mmol)と、保護媒体として流動パラフィンを使用した水素化ナトリウム5.9g(60%、148mmol)とを加え、フラスコ内を十分に脱気、乾燥した後、アルゴンガスで置換し、さらにフラスコを氷冷しつつ、脱水テトラヒドロフラン200mlを加えた。

【0243】そして上記溶液を、還流下で3時間、かく拌して反応させた後、液を、1Nの塩酸水溶液400ml中に加えて結晶を析出させ、この結晶を、洗浄液が中性になるまで水洗した後、エタノールから再結晶処理して、前記一般式(1e)中のR<sup>3</sup>がp-メチルフェニル基である1,4-ジヒドロキシ-2-(オキシカルボニル-4-メチルフェニル)-3-フェニルナフタレン(収量42.7g、収率79%)を合成した。

【0244】つぎに、500mlの三角フラスコに、上記1,4-ジヒドロキシ-2-(オキシカルボニル-4-メチルフェニル)-3-フェニルナフタレン42g(114mmol)と、酸化銀26.4g(114mmol)と、クロロホルム300mlとを加えて、室温下で5時間、かく拌した後、液中に析出した固体を除去し、液を濃縮して結晶を析出させた。

【0245】そしてこの結晶をエタノールから再結晶処理して、前記式(10-5)で表される標記化合物を製造した(収量34.8g、収率83%)。この生成物の融点は157℃であった。また、上記生成物の赤外線吸収スペクトルを図5に示す。

合成例5〔2-(オキシカルボニル-4-エチルフェニル)-3-フェニル-1,4-ナフトキノンの合成〕

前記一般式(1c)中のR<sup>3</sup>がp-エチルフェニル基であるプロモ酢酸-p-エチルフェニルエステル89.4g(368mmol)を使用したこと以外は、合成例4と同様にして、前記式(10-7)で表される標記化合物を製造した(収量49.7g、収率70%)。

【0246】この生成物の融点は146~150℃であった。また、上記生成物の赤外線吸収スペクトルを図6に示す。

合成例6〔2-ベンゾイル-3-フェニル-1,4-ナフトキノンの合成〕

還流管を接続した500mlの2つ口フラスコに、前記一般式(1b)中のR<sup>1</sup>がフェニル基である2-フェニル-

1, 3-インダンジオン41g (184mmol)と、保護媒体として流動パラフィンを使用した水素化ナトリウム7.4g (60%, 185mmol)とを加え、フラスコ内を十分に脱気、乾燥した後、アルゴンガスで置換し、さらにフラスコを氷冷しつつ、脱水テトラヒドロフラン250mlを加えた。

【0247】つぎに上記溶液に、前記一般式(1f)中のR<sup>2</sup>がフェニル基であるフェナシルプロマイド73.3g (368mmol)をゆっくり滴下した後、溶液を、還流下で5時間、かく拌して反応させた。そして反応終了後の液を、1Nの塩酸水溶液4.00ml中に加えて結晶を析出させ、この結晶を、洗浄液が中性になるまで水洗した後、エタノールから再結晶処理して、前記一般式(1g)中のR<sup>2</sup>がフェニル基である1, 3-ジケト-2-ベンゾイル-2-フェニルインダン (収量50.7g、収率81%)を合成した。

【0248】つぎに、還流管を接続した500mlの2つ口フラスコに、上記1, 3-ジケト-2-ベンゾイル-2-フェニルインダン49.6g (146mmol)と、保護媒体として流動パラフィンを使用した水素化ナトリウム5.9g (60%, 148mmol)とを加え、フラスコ内を十分に脱気、乾燥した後、アルゴンガスで置換し、さらにフラスコを氷冷しつつ、脱水テトラヒドロフラン200mlを加えた。

【0249】そして上記溶液を、還流下で3時間、かく拌して反応させた後、液を、1Nの塩酸水溶液4.00ml中に加えて結晶を析出させ、この結晶を、洗浄液が中性になるまで水洗した後、エタノールから再結晶処理して、前記一般式(1h)中のR<sup>2</sup>がフェニル基である2-ベンゾイル-1, 4-ジヒドロキシ-3-フェニルナフタレン (収量36g、収率80%)を合成した。

【0250】つぎに、500mlの三角フラスコに、上記2-ベンゾイル-1, 4-ジヒドロキシ-3-フェニルナフタレン3.5g (10.3mmol)と、酸化銀2.3.8g (10.3mmol)と、クロロホルム300mlとを加えて、室温下で5時間、かく拌した後、液中に析出した固体を除去し、液を濃縮して結晶を析出させた。

【0251】そしてこの結晶をエタノールから再結晶処理して、前記式(1-1)で表される標記化合物を製造した (収量29.6g、収率85%)。この生成物の融点は182℃であった。また、上記生成物の赤外線吸収スペクトルを図7に示す。

合成例7: [2-ベンゾイル-3-(4-イソプロピルフェニル)-1, 4-ナフトキノンの合成]

前記一般式(1b)中のR<sup>1</sup>がp-イソプロピルフェニル基である2-(4-イソプロピルフェニル)-1, 3-インダンジオン48.6g (184mmol)を使用したこと以外は、合成例6と同様にして、前記式(1-3)で表される標記化合物を製造した (収量36.2g、収率7

1.3%)。

【0252】この生成物の融点は153~156℃であった。また、上記生成物の赤外線吸収スペクトルを図8に示す。

合成例8 [2-ベンゾイル-3-メチル-1, 4-ナフトキノンの合成]

前記一般式(1b)中のR<sup>1</sup>がメチル基である2-メチル-1, 3-インダンジオン29.4g (184mmol)を使用したこと以外は、合成例6と同様にして、前記式(1-4)で表される標記化合物を製造した (収量34.6g、収率68.2%)。

【0253】この生成物の融点は148~149℃であった。また、上記生成物の赤外線吸収スペクトルを図9に示す。

《デジタル光源用感光体 (単層型)》

実施例1

電荷発生剤である、前記式(CG1)で表されるX型無金属フタロシアニン(I<sub>p</sub>=5.38eV)5重量部と、電子輸送剤である、合成例1でえた、前記式(10-1)で表される2-オキシカルボニルエチル-3-フェニル-1, 4-ナフトキノ30重量部と、正孔輸送剤である、前記式(HT1-1)で表されるN, N, N', N'-テトラキス(p-メチルフェニル)-3, 3'-ジメチルベンジジン(I<sub>p</sub>=5.56eV)50重量部と、結着樹脂であるポリカーボネート100重量部とを、800重量部のテトラヒドロフランとともに、ボールミルにて50時間、混合し、分散させて単層型感光層用の塗布液を調整した。

【0254】そしてこの塗布液を、導電性基材であるアルミニウム素管上に、ディップコート法にて塗布し、100℃で60分間、熱風乾燥させて、膜厚15~20μmの単層型感光層を形成して、デジタル光源用の感光体を製造した。

実施例2

電荷発生剤として、X型無金属フタロシアニンに代えて、前記式(CG2)で表されるオキソチタニルフタロシアニン(I<sub>p</sub>=5.32eV)5重量部を使用したこと以外は、実施例1と同様にして、単層型感光層を有するデジタル光源用の感光体を製造した。

【0255】実施例3、4

電子輸送剤として、2-オキシカルボニルエチル-3-フェニル-1, 4-ナフトキノに代えて、前記式(10-2)で表される2-オキシカルボニル-t-ブチル-3-フェニル-1, 4-ナフトキノ30重量部を使用したこと以外は、実施例1、2と同様にして、単層型感光層を有するデジタル光源用の感光体を製造した。

【0256】実施例5、6

電子輸送剤として、2-オキシカルボニルエチル-3-フェニル-1, 4-ナフトキノに代えて、合成例2でえた、前記式(10-3)で表される2-オキシカルボニルベ

ンジルー3-フェニルー1, 4-ナフトキノ30重量部を使用したこと以外は、実施例1、2と同様にして、単層型感光層を有するデジタル光源用の感光体を製造した。

# 【0257】実施例7、8

電子輸送剤として、2-オキシカルボニルエチルー3-フェニルー1, 4-ナフトキノに代えて、合成例3でえた、前記式(10-4)で表される3-メチルー2-オキシカルボニルベンジルー1, 4-ナフトキノ30重量部を使用したこと以外は、実施例1、2と同様にして、単層型感光層を有するデジタル光源用の感光体を製造した。

# 【0258】比較例1、2

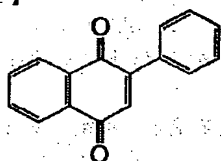
電子輸送剤として、2-オキシカルボニルエチルー3-フェニルー1, 4-ナフトキノに代えて、前記式(3-1)で表される3, 5-ジメチルー3', 5'-ジテブチルー4, 4'-ジフェノキノ30重量部を使用したこと以外は、実施例1、2と同様にして、単層型感光層を有するデジタル光源用の感光体を製造した。

# 【0259】比較例3、4

電子輸送剤として、2-オキシカルボニルエチルー3-フェニルー1, 4-ナフトキノに代えて、特開平6-110227号公報に開示された、式(ET13)：

# 【0260】

# 【化81】



(ET13)

【0261】で表される3-フェニルー1, 4-ナフトキノ30重量部を使用したこと以外は、実施例1、2と同様にして、単層型感光層を有するデジタル光源用の感光体を製造した。

# 比較例5

電子輸送剤を含有しないほかは実施例1と同様にして、単層型感光層を有するデジタル光源用の感光体を製造した。

【0262】上記各実施例、比較例の電子写真感光体について、下記の光感度試験Iを行い、その特性を評価した。

# 光感度試験I

ジェンテック(GENTEC)社製のドラム感度試験機を用いて、各実施例、比較例の電子写真感光体に印加電圧を加えて、その表面を+700Vに帯電させた。

【0263】そして、上記試験機の露光光源であるハロゲンランプの白色光から、バンドパスフィルターによって取り出した、波長780nm(半値幅20nm)、光強度1.6μW/cm<sup>2</sup>の単色光を、上記帯電状態の感光体の表面に照射(照射時間80msec)して、露光

開始から330msec.経過した時点での表面電位を、露光後電位VL(V)として測定した。この露光後電位VL(V)が小さいほど、感光体は高感度である。

【0264】結果を表1に示す。

# 【0265】

# 【表1】

	電荷発生剤	電子輸送剤	正孔輸送剤	VL(V)
実施例1	CG1	10-1	HT1-1	178
実施例2	CG2	10-1	HT1-1	195
実施例3	CG1	10-2	HT1-1	180
実施例4	CG2	10-2	HT1-1	197
実施例5	CG1	10-3	HT1-1	170
実施例6	CG2	10-3	HT1-1	186
実施例7	CG1	10-4	HT1-1	170
実施例8	CG2	10-4	HT1-1	188
比較例1	CG1	3-1	HT1-1	220
比較例2	CG2	3-1	HT1-1	242
比較例3	CG1	ET13	HT1-1	305
比較例4	CG2	ET13	HT1-1	330
比較例5	CG1	-	HT1-1	478

【0266】《デジタル光源用感光体(単層型-電子受容性化合物併用系)》

# 実施例9

電子受容性化合物である、前記式(2-1)で表されるp-ベンゾキノ(酸化還元電位-0.81V)10重量部を添加したこと以外は、実施例1と同様にして、単層型感光層を有するデジタル光源用の感光体を製造した。

# 【0267】実施例10

電子受容性化合物として、p-ベンゾキノに代えて、前記式(2-2)で表される2, 6-ジテブチルーp-ベンゾキノ(酸化還元電位-1.31V)10重量部を添加したこと以外は、実施例9と同様にして、単層型感光層を有するデジタル光源用の感光体を製造した。

# 【0268】実施例11

電子受容性化合物として、p-ベンゾキノに代えて、前記式(3-1)で表される3, 5-ジメチルー3', 5'-ジテブチルー4, 4'-ジフェノキノ(酸化還元電位-0.86V)10重量部を添加したこと以外は、実施例9と同様にして、単層型感光層を有するデジタル光源用の感光体を製造した。

# 【0269】実施例12

電子受容性化合物として、p-ベンゾキノに代えて、前記式(3-2)で表される3, 5, 3', 5'-テトラキ

ス (t-ブチル) -4, 4'-ジフェノキノン (酸化還元電位-0.94V) 10重量部を添加したこと以外は、実施例9と同様にして、単層型感光層を有するデジタル光源用の感光体を製造した。

【0270】実施例13～16

電子輸送剤として、2-オキシカルボニルエチル-3-フェニル-1, 4-ナフトキノンに代えて、前記式(10-2)で表される2-オキシカルボニル-t-ブチル-3-フェニル-1, 4-ナフトキノン30重量部を使用したこと以外は、実施例9～12と同様にして、単層型感光層を有するデジタル光源用の感光体を製造した。

【0271】実施例17～20

電子輸送剤として、2-オキシカルボニルエチル-3-フェニル-1, 4-ナフトキノンに代えて、前記式(10-3)で表される2-オキシカルボニルベンジル-3-フェニル-1, 4-ナフトキノン30重量部を使用したこと以外は、実施例9～12と同様にして、単層型感光層を有するデジタル光源用の感光体を製造した。

【0272】実施例21～24

電子輸送剤として、2-オキシカルボニルエチル-3-フェニル-1, 4-ナフトキノンに代えて、前記式(10-4)で表される3-メチル-2-オキシカルボニルベンジル-1, 4-ナフトキノン30重量部を使用したこと以外は、実施例9～12と同様にして、単層型感光層を有するデジタル光源用の感光体を製造した。

【0273】比較例6～9

電子輸送剤として、2-オキシカルボニルエチル-3-フェニル-1, 4-ナフトキノンに代えて、前記式(ET1-3)で表される3-フェニル-1, 4-ナフトキノン30重量部を使用したこと以外は、実施例9～12と同様にして、単層型感光層を有するデジタル光源用の感光体を製造した。

【0274】上記各実施例の電子写真感光体について、前記の光感度試験Iを行い、その特性を評価した。結果を表2～4に示す。

【0275】

【表2】

	電荷 発生剤	電子 輸送剤	電子 受容性 化合物	正孔 輸送剤	VL (V)
実施例9	CG1	10-1	2-1	HT1-1	135
実施例10	CG1	10-1	2-2	HT1-1	132
実施例11	CG1	10-1	3-1	HT1-1	130
実施例12	CG1	10-1	3-2	HT1-1	128
実施例13	CG1	10-2	2-1	HT1-1	137
実施例14	CG1	10-2	2-2	HT1-1	135
実施例15	CG1	10-2	3-1	HT1-1	135
実施例16	CG1	10-2	3-2	HT1-1	131

【0276】

【表3】

	電荷 発生剤	電子 輸送剤	電子 受容性 化合物	正孔 輸送剤	VL (V)
実施例17	CG1	10-3	2-1	HT1-1	130
実施例18	CG1	10-3	2-2	HT1-1	128
実施例19	CG1	10-3	3-1	HT1-1	122
実施例20	CG1	10-3	3-2	HT1-1	118
実施例21	CG1	10-4	2-1	HT1-1	130
実施例22	CG1	10-4	2-2	HT1-1	130
実施例23	CG1	10-4	3-1	HT1-1	123
実施例24	CG1	10-4	3-2	HT1-1	120

【0277】

【表4】

	電荷 発生剤	電子 輸送剤	電子 受容性 化合物	正孔 輸送剤	VL (V)
比較例6	CG1	ET13	2-1	HT1-1	295
比較例7	CG1	ET13	2-2	HT1-1	290
比較例8	CG1	ET13	3-1	HT1-1	290
比較例9	CG1	ET13	3-2	HT1-1	288

【0278】《デジタル光源用感光体（積層型）》

## 実施例25

電荷発生剤であるX型無金属フタロシアニン100重量部と、結着樹脂であるポリビニルブチラール100重量部とを、2000重量部のテトラヒドロフランとともに、ボールミルにて50時間、混合し、分散させて電荷発生層用の塗布液を調整した。

【0279】そしてこの塗布液を、導電性基材であるアルミニウム素管上に、ディップコート法にて塗布し、100℃で60分間、熱風乾燥させて、膜厚1μmの電荷発生層を形成した。つぎに、電子輸送剤である、合成例1でえた、前記式(10-1)で表される2-オキシカルボニルエチル-3-フェニル-1, 4-ナフトキノン100重量部と、結着樹脂であるポリカーボネート100重量部とを、800重量部のトルエンとともに、ボールミルにて50時間、混合し、分散させて電荷輸送層用の塗布液を調整した。

【0280】そしてこの塗布液を、上記電荷発生層上に、ディップコート法にて塗布し、100℃で60分間、熱風乾燥させて、膜厚20μmの電荷輸送層を形成して、積層型感光層を有するデジタル光源用の感光体を製造した。

## 実施例26

電子輸送剤として、2-オキシカルボニルエチル-3-フェニル-1, 4-ナフトキノンに代えて、前記式(10-2)で表される2-オキシカルボニル-4-ブチル-3-フェニル-1, 4-ナフトキノン100重量部を使用したこと以外は、実施例25と同様にして、積層型感光層を有するデジタル光源用の感光体を製造した。

## 【0281】実施例27

電子輸送剤として、2-オキシカルボニルエチル-3-フェニル-1, 4-ナフトキノンに代えて、前記式(10-3)で表される2-オキシカルボニルベンジル-3-フェニル-1, 4-ナフトキノン100重量部を使用したこと以外は、実施例25と同様にして、積層型感光層を有するデジタル光源用の感光体を製造した。

## 【0282】実施例28

電子輸送剤として、2-オキシカルボニルエチル-3-フェニル-1, 4-ナフトキノンに代えて、前記式(10-4)で表される2-オキシカルボニルベンジル-3-メチ

ル-1, 4-ナフトキノン100重量部を使用したこと以外は、実施例25と同様にして、積層型感光層を有するデジタル光源用の感光体を製造した。

## 【0283】比較例10

電子輸送剤として、2-オキシカルボニルエチル-3-フェニル-1, 4-ナフトキノンに代えて、前記式(3-1)で表される3, 5-ジメチル-3', 5'-ジ-tert-ブチル-4, 4'-ジフェノキノン100重量部を使用したこと以外は、実施例25と同様にして、積層型感光層を有するデジタル光源用の感光体を製造した。

## 【0284】比較例11

電子輸送剤として、2-オキシカルボニルエチル-3-フェニル-1, 4-ナフトキノンに代えて、前記式(ET13)で表される3-フェニル-1, 4-ナフトキノン100重量部を使用したこと以外は、実施例25と同様にして、積層型感光層を有するデジタル光源用の感光体を製造した。

【0285】上記各実施例、比較例の電子写真感光体について、前記の光感度試験Iを行い、その特性を評価した。結果を表5に示す。

## 【0286】

【表5】

	電荷 発生剤	電子 輸送剤	VL (V)
実施例25	CG1	10-1	270
実施例26	CG1	10-2	269
実施例27	CG1	10-3	262
実施例28	CG1	10-4	262
比較例10	CG1	3-1	346
比較例11	CG1	ET13	409

【0287】《アナログ光源用感光体（単層型）》

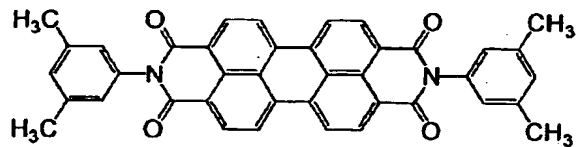
実施例29～32、比較例12～14

電荷発生剤として、X型無金属フタロシアニンに代えて、前記一般式(CG3a)のペリレン顔料に属する、式(CG3a-1)：

## 【0288】

【化82】





(CG3a-1)

【0289】で表される化合物 ( $I_p = 5.50 \text{ eV}$ ) 5重量部を使用したこと以外は、実施例1、3、5、7、比較例1、3、5と同様にして、単層型感光層を有するアナログ光源用の感光体を製造した。上記各実施例、比較例の電子写真感光体について、下記の光感度試験IIを行い、その特性を評価した。

## 光感度試験II

ジェンテック (GENTEC) 社製のドラム感度試験機を用いて、各実施例、比較例の電子写真感光体に印加電圧を加えて、その表面を  $+7.00 \text{ V}$  に帯電させた。

【0290】そして、上記試験機の露光光源であるハロゲンランプの白色光 (光強度  $147 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ) を、上記帯電状態の感光体の表面に照射 (照射時間  $50 \text{ msec}$ ) して、露光開始から  $330 \text{ msec}$  経過した時点での表面電位を、露光後電位  $VL$  (V) として測定した。この露光後電位  $VL$  (V) が小さいほど、感光体は高感度である。

【0291】結果を表6に示す。

【0292】

【表6】

	電荷発生剤	電子輸送剤	正孔輸送剤	VL (V)
実施例29	CG3a-1	10-1	HT1-1	2.15
実施例30	CG3a-1	10-2	HT1-1	2.16
実施例31	CG3a-1	10-3	HT1-1	2.06
実施例32	CG3a-1	10-4	HT1-1	2.04
比較例12	CG3a-1	3-1	HT1-1	2.94
比較例13	CG3a-1	ET13	HT1-1	3.75
比較例14	CG3a-1	—	HT1-1	5.21

【0293】《アナログ光源用感光体 (積層型)》

実施例33~36、比較例15、16

電荷発生剤として、X型無金属フタロシアニンに代えて、前記式(CG3a-1)で表されるペリレン顔料10.0重量部を使用したこと以外は、実施例25~28、比較例10、11と同様にして、積層型感光層を有するアナログ光源用の感光体を製造した。

【0294】上記各実施例、比較例の電子写真感光体について、前記の光感度試験IIを行い、その特性を評価した。結果を表7に示す。

【0295】

【表7】

	電荷発生剤	電子輸送剤	VL (V)
実施例33	CG3a-1	10-1	3.00
実施例34	CG3a-1	10-2	3.04
実施例35	CG3a-1	10-3	2.85
実施例36	CG3a-1	10-4	2.82
比較例15	CG3a-1	3-1	3.86
比較例16	CG3a-1	ET13	4.55

【0296】《デジタル光源用感光体 (単層型)》

実施例37、38

電子輸送剤として、2-オキシカルボニルエチル-3-フェニル-1, 4-ナフトキノンに代えて、合成例4でえた、前記式(10-5)で表される2-(オキシカルボニル-4-メチルフェニル)-3-フェニル-1, 4-ナフトキノン30重量部を使用したこと以外は、実施例1、2と同様にして、単層型感光層を有するデジタル光源用の感光体を製造した。

【0297】実施例39、40

電子輸送剤として、2-オキシカルボニルエチル-3-フェニル-1, 4-ナフトキノンに代えて、前記式(10-6)で表される2-(オキシカルボニル-4-イソプロピルフェニル)-3-フェニル-1, 4-ナフトキノン30重量部を使用したこと以外は、実施例1、2と同様にして、単層型感光層を有するデジタル光源用の感光体を製造した。

【0298】実施例41、42

電子輸送剤として、2-オキシカルボニルエチル-3-フェニル-1, 4-ナフトキノンに代えて、合成例5でえた、前記式(10-7)で表される2-(オキシカルボニル-4-エチルフェニル)-3-フェニル-1, 4-ナフトキノン30重量部を使用したこと以外は、実施例1、2と同様にして、単層型感光層を有するデジタル光源用の感光体を製造した。

【0299】上記各実施例の電子写真感光体について、前記の光感度試験Iを行い、その特性を評価した。結果を表8に示す。

【0300】

【表8】

	電荷発生剤	電子輸送剤	正孔輸送剤	VL (V)
実施例37	CG1	10-5	HT1-1	175
実施例38	CG2	10-5	HT1-1	190
実施例39	CG1	10-6	HT1-1	172
実施例40	CG2	10-6	HT1-1	190
実施例41	CG1	10-7	HT1-1	173
実施例42	CG2	10-7	HT1-1	189

【0301】《デジタル光源用感光体（単層型—電子受容性化合物併用系）》

実施例43～46

電子輸送剤として、2-オキシカルボニルエチル-3-フェニル-1, 4-ナフトキノンに代えて、合成例2でえた、前記式(10-5)で表される2-(オキシカルボニル-4-メチルフェニル)-3-フェニル-1, 4-ナフトキノン30重量部を使用したこと以外は、実施例9～12と同様にして、単層型感光層を有するデジタル光源用の感光体を製造した。

10

【0302】実施例47～50

電子輸送剤として、2-オキシカルボニルエチル-3-フェニル-1, 4-ナフトキノンに代えて、前記式(10-6)で表される2-(オキシカルボニル-4-イソプロピルフェニル)-3-フェニル-1, 4-ナフトキノン30重量部を使用したこと以外は、実施例9～12と同様にして、単層型感光層を有するデジタル光源用の感光体を製造した。

【0303】実施例51～54

電子輸送剤として、2-オキシカルボニルエチル-3-フェニル-1, 4-ナフトキノンに代えて、合成例5でえた、前記式(10-7)で表される2-(オキシカルボニル-4-エチルフェニル)-3-フェニル-1, 4-ナフトキノン30重量部を使用したこと以外は、実施例9～12と同様にして、単層型感光層を有するデジタル光源用の感光体を製造した。

【0304】上記各実施例の電子写真感光体について、前記の光感度試験Iを行い、その特性を評価した。結果を表9に示す。

【0305】

【表9】

	電荷発生剤	電子輸送剤	電子受容性化合物	正孔輸送剤	VL (V)
実施例43	CG1	10-5	2-1	HT1-1	130
実施例44	CG1	10-5	2-2	HT1-1	129
実施例45	CG1	10-5	3-1	HT1-1	125
実施例46	CG1	10-5	3-2	HT1-1	122
実施例47	CG1	10-6	2-1	HT1-1	128
実施例48	CG1	10-6	2-2	HT1-1	128
実施例49	CG1	10-6	3-1	HT1-1	121
実施例50	CG1	10-6	3-2	HT1-1	117
実施例51	CG1	10-7	2-1	HT1-1	130
実施例52	CG1	10-7	2-2	HT1-1	128
実施例53	CG1	10-7	3-1	HT1-1	125
実施例54	CG1	10-7	3-2	HT1-1	122

【0306】《デジタル光源用感光体（積層型）》

実施例55

電子輸送剤として、2-オキシカルボニルエチル-3-フェニル-1, 4-ナフトキノンに代えて、合成例2でえた、前記式(10-5)で表される2-(オキシカルボニル-4-メチルフェニル)-3-フェニル-1, 4-ナフトキノン100重量部を使用したこと以外は、実施例25と同様にして、積層型感光層を有するデジタル光源用の感光体を製造した。

【0307】実施例56

電子輸送剤として、2-オキシカルボニルエチル-3-フェニル-1, 4-ナフトキノンに代えて、前記式(10-6)で表される2-(オキシカルボニル-4-イソプロピルフェニル)-3-フェニル-1, 4-ナフトキノン100重量部を使用したこと以外は、実施例25と同様にして、積層型感光層を有するデジタル光源用の感光体を製造した。

【0308】実施例57

50

電子輸送剤として、2-オキシカルボニルエチル-3-フェニル-1, 4-ナフトキノンに代えて、合成例5でえた、前記式(10-7)で表される2-(オキシカルボニル-4-エチルフェニル)-3-フェニル-1, 4-ナフトキノン100重量部を使用したこと以外は、実施例25と同様にして、積層型感光層を有するデジタル光源用の感光体を製造した。

【0309】上記各実施例の電子写真感光体について、前記の光感度試験Iを行い、その特性を評価した。結果を表10に示す。

【0310】

【表10】

	電荷発生剤	電子輸送剤	VL (V)
実施例55	CG1	10-5	266
実施例56	CG1	10-6	259
実施例57	CG1	10-7	266

【0311】《アナログ光源用感光体(単層型)》

実施例58~60

電荷発生剤として、X型無金属フタロシアニンに代えて、前記式(CG3a-1)で表される化合物(Ip=5.50eV)5重量部を使用したこと以外は、実施例37、39、41と同様にして、単層型感光層を有するアナログ光源用の感光体を製造した。

【0312】上記各実施例の電子写真感光体について、前記の光感度試験IIを行い、その特性を評価した。結果を表11に示す。

【0313】

【表11】

	電荷発生剤	電子輸送剤	正孔輸送剤	VL (V)
実施例58	CG3a-1	10-5	HT1-1	210
実施例59	CG3a-1	10-6	HT1-1	209
実施例60	CG3a-1	10-7	HT1-1	208

【0314】《アナログ光源用感光体(積層型)》

実施例61~63

電荷発生剤として、X型無金属フタロシアニンに代えて、前記式(CG3a-1)で表されるペリレン顔料100重量部を使用したこと以外は、実施例55~57と同様にして、積層型感光層を有するアナログ光源用の感光体を製造した。

【0315】上記各実施例の電子写真感光体について、前記の光感度試験IIを行い、その特性を評価した。結果を表12に示す。

【0316】

【表12】

	電荷発生剤	電子輸送剤	VL (V)
実施例61	CG3a-1	10-5	290
実施例62	CG3a-1	10-6	290
実施例63	CG3a-1	10-7	290

【0317】《デジタル光源用感光体(単層型)》

実施例64、65

10 電子輸送剤として、2-オキシカルボニルエチル-3-フェニル-1, 4-ナフトキノンに代えて、合成例6でえた、前記式(1-1)で表される2-ベンゾイル-3-フェニル-1, 4-ナフトキノン30重量部を使用したこと以外は、実施例1、2と同様にして、単層型感光層を有するデジタル光源用の感光体を製造した。

【0318】実施例66、67

電子輸送剤として、2-オキシカルボニルエチル-3-フェニル-1, 4-ナフトキノンに代えて、前記式(1-2)で表される2-(4-エチルベンゾイル)-3-フェニル-1, 4-ナフトキノン30重量部を使用したこと以外は、実施例1、2と同様にして、単層型感光層を有するデジタル光源用の感光体を製造した。

【0319】実施例68、69

電子輸送剤として、2-オキシカルボニルエチル-3-フェニル-1, 4-ナフトキノンに代えて、合成例7でえた、前記式前記式(1-3)で表される2-ベンゾイル-3-(4-イソプロピルフェニル)-1, 4-ナフトキノン30重量部を使用したこと以外は、実施例1、2と同様にして、単層型感光層を有するデジタル光源用の感光体を製造した。

【0320】実施例70、71

電子輸送剤として、2-オキシカルボニルエチル-3-フェニル-1, 4-ナフトキノンに代えて、合成例8でえた、前記式(1-4)で表される2-ベンゾイル-3-メチル-1, 4-ナフトキノン30重量部を使用したこと以外は、実施例1、2と同様にして、単層型感光層を有するデジタル光源用の感光体を製造した。

【0321】上記各実施例の電子写真感光体について、前記の光感度試験Iを行い、その特性を評価した。結果を表13に示す。

【0322】

【表13】

	電荷 発生剤	電子 輸送剤	正孔 輸送剤	VL (V)
実施例64	CG1	1-1	HT1-1	185
実施例65	CG2	1-1	HT1-1	205
実施例66	CG1	1-2	HT1-1	182
実施例67	CG2	1-2	HT1-1	207
実施例68	CG1	1-3	HT1-1	192
実施例69	CG2	1-3	HT1-1	206
実施例70	CG1	1-4	HT1-1	186
実施例71	CG2	1-4	HT1-1	205

【0323】《デジタル光源用感光体（単層型—電子受容性化合物併用系）》

実施例72～75

電子輸送剤として、2-オキシカルボニルエチル-3-フェニル-1, 4-ナフトキノンに代えて、合成例3でえた、前記式(1-1)で表される2-ベンゾイル-3-フェニル-1, 4-ナフトキノン30重量部を使用したこと以外は、実施例9～12と同様にして、単層型感光層を有するデジタル光源用の感光体を製造した。

【0324】実施例76～79

電子輸送剤として、2-オキシカルボニルエチル-3-

フェニル-1, 4-ナフトキノンに代えて、前記式(1-2)で表される2-(4-エチルベンゾイル)-3-フェニル-1, 4-ナフトキノン30重量部を使用したこと以外は、実施例9～12と同様にして、単層型感光層を有するデジタル光源用の感光体を製造した。

【0325】実施例80～83

電子輸送剤として、2-オキシカルボニルエチル-3-フェニル-1, 4-ナフトキノンに代えて、合成例7でえた、前記式(1-3)で表される2-ベンゾイル-3-(4-イソプロピルフェニル)-1, 4-ナフトキノン30重量部を使用したこと以外は、実施例9～12と同様にして、単層型感光層を有するデジタル光源用の感光体を製造した。

【0326】実施例84～87

電子輸送剤として、2-オキシカルボニルエチル-3-フェニル-1, 4-ナフトキノンに代えて、合成例8でえた、前記式(1-4)で表される2-ベンゾイル-3-メチル-1, 4-ナフトキノン30重量部を使用したこと以外は、実施例9～12と同様にして、単層型感光層を有するデジタル光源用の感光体を製造した。

【0327】上記各実施例の電子写真感光体について、前記の光感度試験Iを行い、その特性を評価した。結果を表14、15に示す。

【0328】

【表14】

	電荷 発生剤	電子 輸送剤	電子 受容性 化合物	正孔 輸送剤	VL (V)
実施例72	CG1	1-1	2-1	HT1-1	142
実施例73	CG1	1-1	2-2	HT1-1	138
実施例74	CG1	1-1	3-1	HT1-1	136
実施例75	CG1	1-1	3-2	HT1-1	133
実施例76	CG1	1-2	2-1	HT1-1	139
実施例77	CG1	1-2	2-2	HT1-1	137
実施例78	CG1	1-2	3-1	HT1-1	135
実施例79	CG1	1-2	3-2	HT1-1	129

【0329】

【表15】

	電荷 発生剤	電子 輸送剤	電子 受容性 化合物	正孔 輸送剤	VL (V)
実施例80	CG1	1-3	2-1	HT1-1	146
実施例81	CG1	1-3	2-2	HT1-1	142
実施例82	CG1	1-3	3-1	HT1-1	140
実施例83	CG1	1-3	3-2	HT1-1	138
実施例84	CG1	1-4	2-1	HT1-1	142
実施例85	CG1	1-4	2-2	HT1-1	142
実施例86	CG1	1-4	3-1	HT1-1	140
実施例87	CG1	1-4	3-2	HT1-1	135

## 【0330】《デジタル光源用感光体（積層型）》

## 実施例88

電子輸送剤として、2-オキシカルボニルエチル-3-フェニル-1, 4-ナフトキノに代えて、合成例3で  
えた、前記式(1-1)で表される2-ベンゾイル-3-フェ  
ニル-1, 4-ナフトキノ100重量部を使用した  
こと以外は、実施例25と同様にして、積層型感光層を  
有するデジタル光源用の感光体を製造した。

## 【0331】実施例89

電子輸送剤として、2-オキシカルボニルエチル-3-フェニル-1, 4-ナフトキノに代えて、前記式(1-2)で表される2-(4-エチルベンゾイル)-3-フェニル-1, 4-ナフトキノ100重量部を使用した  
こと以外は、実施例25と同様にして、積層型感光層を  
有するデジタル光源用の感光体を製造した。

## 【0332】実施例90

電子輸送剤として、2-オキシカルボニルエチル-3-フェニル-1, 4-ナフトキノに代えて、合成例7で  
えた、前記式前記式(1-3)で表される2-ベンゾイル-3-(4-イソプロピルフェニル)-1, 4-ナフトキノ100重量部を使用したこと以外は、実施例25と同様にして、積層型感光層を有するデジタル光源用の感光体を製造した。

## 【0333】実施例91

電子輸送剤として、2-オキシカルボニルエチル-3-フェニル-1, 4-ナフトキノに代えて、合成例8で  
えた、前記式(1-4)で表される2-ベンゾイル-3-メ  
チル-1, 4-ナフトキノ100重量部を使用したこと  
以外は、実施例25と同様にして、積層型感光層を有  
するデジタル光源用の感光体を製造した。

【0334】上記各実施例の電子写真感光体について、  
前記の光感度試験Iを行い、その特性を評価した。結果  
を表16に示す。

## 【0335】

## 【表16】

	電荷 発生剤	電子 輸送剤	VL (V)
実施例88	CG1	1-1	285
実施例89	CG1	1-2	280
実施例90	CG1	1-3	290
実施例91	CG1	1-4	287

## 【0336】《アナログ光源用感光体（単層型）》

## 実施例92～95

電荷発生剤として、X型無金属フタロシアニンに代え  
て、前記式(CG3a-1)で表される化合物(Ip=5.50  
eV)5重量部を使用したこと以外は、実施例64、6  
6、68、70と同様にして、単層型感光層を有するア  
ナログ光源用の感光体を製造した。

【0337】上記各実施例の電子写真感光体について、  
前記の光感度試験IIを行い、その特性を評価した。結果  
を表17に示す。

## 【0338】

## 【表17】

	電荷 発生剤	電子 輸送剤	正孔 輸送剤	VL (V)
実施例92	CG3a-1	1-1	HT1-1	225
実施例93	CG3a-1	1-2	HT1-1	219
実施例94	CG3a-1	1-3	HT1-1	228
実施例95	CG3a-1	1-4	HT1-1	227

## 【0339】《アナログ光源用感光体（積層型）》

## 実施例96～99

電荷発生剤として、X型無金属フタロシアニンに代え  
て、前記式(CG3a-1)で表されるペリレン顔料100重量  
部を使用したこと以外は、実施例88～91と同様にし  
て、積層型感光層を有するアナログ光源用の感光体を製  
造した。

【0340】上記各実施例の電子写真感光体について、前記の光感度試験IIを行い、その特性を評価した。結果を表18に示す。

【0341】

【表18】

	電荷発生剤	電子輸送剤	VL (V)
実施例96	CG3a-1	1-1	310
実施例97	CG3a-1	1-2	311
実施例98	CG3a-1	1-3	315
実施例99	CG3a-1	1-4	308

【0342】《感光体の光安定性評価》前記式(10-1)で表される2-オキシカルボニルエチル-3-フェニル-1, 4-ナフトキノン電子輸送剤として用いた実施例1の感光体と、前記式(1-1)で表される2-ベンゾイル-3-フェニル-1, 4-ナフトキノン電子輸送剤として用いた実施例64の感光体の半減露光量 $E_{1/2}$  (I)を、前記光感度試験Iで使用したジェンテック (GENTEC) 社製のドラム感度試験機を用いて測定した。つぎに、上記両感光体の表面に、それぞれ白色蛍光灯を用いて、光強度 $1.0001 \mu x$ の光を30分間照射した後、再び、上記ドラム感度試験機を用いて、両感光体の半減露光量 $E_{1/2}$  (E)を測定した。

【0343】そして上記半減露光量 $E_{1/2}$  (I) および $E_{1/2}$  (E) から、下記式により半減露光量の増加率を求め、感光体の光安定性を評価した。

【0344】

【数1】

$$\text{増加率 (\%)} = \frac{E_{1/2}(E)}{E_{1/2}(I)} \times 100$$

【0345】結果を表19に示す。

【0346】

【表19】

	増加率 (%)
実施例1	106.3
実施例64	102.1

【0347】《感光層のガラス転移温度測定》前記式(10-1)で表される2-オキシカルボニルエチル-3-フェニル-1, 4-ナフトキノン電子輸送剤として用いた実施例1の感光体と、前記式(10-5)で表される2-(オキシカルボニル-4-メチルフェニル)-3-フェニル-1, 4-ナフトキノン電子輸送剤として用いた実施例37の感光体と、前記式(1-1)で表される2-ベンゾイル-3-フェニル-1, 4-ナフトキノン電子輸送

剤として用いた実施例64の感光体の、それぞれの感光層のガラス転移温度を測定した。結果を表20に示す。

【0348】

【表20】

	ガラス転移温度
実施例1	52℃
実施例37	58℃
実施例64	62℃

【0349】《ポリエステル樹脂の合成》テレフタル酸ジメチルエステル10.68kg (55モル)、9, 9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]フルオレン16.88kg (38.5モル) およびエチレングリコール7.2kg (116モル)を原料とし、触媒として酢酸カルシウム15.99g (0.091モル)を用い、これらを反応槽に投入し、かく拌しながら常法にしたがって190℃から230℃に徐々に加熱してエステル交換反応を行った。所定量のメタノールを系外へ抜き出した後、重合触媒である酸化ゲルマニウム6.9g (0.066モル)と、着色を防止するためのリン酸トリメチルエステル14g (0.1モル)とを投入して、昇温と減圧を徐々にを行い、発生するエチレングリコールを抜きながら、加熱槽温度を280℃、真空度を1 Torr以下に到達させた。この条件を維持し、粘度の上昇を待ち、所定のかく拌トルクに到達後(約2時間後)に反応を終了し、反応物を水中に押し出してポリエステル樹脂のペレットをえた。

【0350】このポリエステル樹脂の極限粘度は0.5 dl/gであり、ガラス転移温度 $T_g$ は145℃であった。

《デジタル光源用感光体(単層型)》

実施例100、101

結着樹脂として、ポリカーボネートに代えて、上記で合成した実質的に線状の重合体であるポリエステル樹脂100重量部を使用したこと以外は、実施例1、2と同様にして、単層型感光層を有するデジタル光源用の感光体を製造した。

【0351】上記各実施例の電子写真感光体について、前記の光感度試験Iを行い、その特性を評価した。結果を表20に示す。

【0352】

【表21】

	電荷発生剤	電子輸送剤	正孔輸送剤	VL (V)
実施例 100	CG1	1-1	HT1-1	170
実施例 101	CG2	1-1	HT1-1	189

【0353】《デジタル光源用感光体（単層型—電子受容性化合物併用系）》

実施例102～105

結着樹脂として、ポリカーボネートに代えて、実施例100、101で使用したのと同じポリエステル樹脂100重量部を使用したこと以外は、実施例9～12と同様にして、単層型感光層を有するデジタル光源用の感光体

	電荷発生剤	電子輸送剤	電子受容性化合物	正孔輸送剤	VL (V)
実施例 102	CG1	1-1	2-1	HT1-1	136
実施例 103	CG1	1-1	2-2	HT1-1	130
実施例 104	CG1	1-1	3-1	HT1-1	125
実施例 105	CG1	1-1	3-2	HT1-1	122

【0356】《デジタル光源用感光体（積層型）》

実施例106

電荷輸送層用の結着樹脂として、ポリカーボネートに代えて、実施例100、101で使用したのと同じポリエステル樹脂100重量部を使用したこと以外は、実施例25と同様にして、積層型感光層を有するデジタル光源用の感光体を製造した。

【0357】上記実施例の電子写真感光体について、前記の光感度試験Iを行い、その特性を評価した。結果を表22に示す。

【0358】

【表23】

	電荷発生剤	電子輸送剤	VL (V)
実施例 106	CG1	1-1	266

【0359】《アナログ光源用感光体（単層型）》

実施例107

電荷発生剤として、X型無金属フタロシアニンに代えて、前記式(CG3a-1)で表される化合物 (Ip=5.50eV) 5重量部を使用したこと以外は、実施例100と同様にして、単層型感光層を有するアナログ光源用の感光体を製造した。

【0360】上記実施例の電子写真感光体について、前記の光感度試験IIを行い、その特性を評価した。結果を表23に示す。

【0361】

【表24】

	電荷発生剤	電子輸送剤	正孔輸送剤	VL (V)
実施例 107	CG3a-1	1-1	HT1-1	208

【0362】《アナログ光源用感光体（積層型）》

実施例108

を製造した。

【0354】上記各実施例の電子写真感光体について、前記の光感度試験Iを行い、その特性を評価した。結果を表21に示す。

【0355】

【表22】

電荷発生剤として、X型無金属フタロシアニンに代えて、前記式(CG3a-1)で表されるペリレン顔料100重量部を使用したこと以外は、実施例106と同様にして、積層型感光層を有するアナログ光源用の感光体を製造した。

【0363】上記実施例の電子写真感光体について、前記の光感度試験IIを行い、その特性を評価した。結果を表24に示す。

【0364】

【表25】

	電荷発生剤	電子輸送剤	VL (V)
実施例 108	CG3a-1	1-1	295

【0365】

【発明の効果】本発明のナフトキノン誘導体は、電子輸送能にすぐれるとともに、溶剤への溶解性および結着樹脂との相溶性が良好である。よって本発明のナフトキノン誘導体を電子輸送剤とした使用した電子写真感光体は高感度である。また上記ナフトキノン誘導体と、特定の酸化還元電位を有する電子受容性化合物とを併用すると、感光体の感度をさらに向上できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】電子受容性化合物の酸化還元電位を求めるための、牽引電圧 (V) と電流 (μA) との関係を示すグラフである。

【図2】本発明の、合成例1で合成した生成物の赤外線吸収スペクトルを示すグラフである。

【図3】本発明の、合成例2で合成した生成物の赤外線吸収スペクトルを示すグラフである。

【図4】本発明の、合成例3で合成した生成物の赤外線吸収スペクトルを示すグラフである。

【図5】本発明の、合成例4で合成した生成物の赤外線吸収スペクトルを示すグラフである。

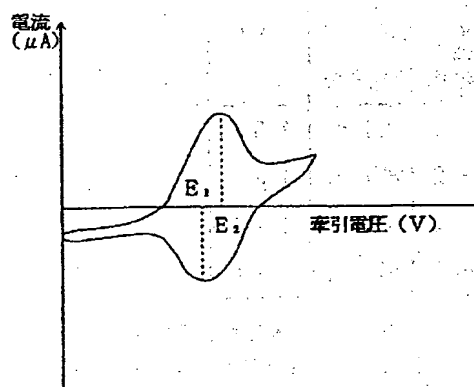
【図6】本発明の、合成例5で合成した生成物の赤外線吸収スペクトルを示すグラフである。

【図7】本発明の、合成例6で合成した生成物の赤外線吸収スペクトルを示すグラフである。

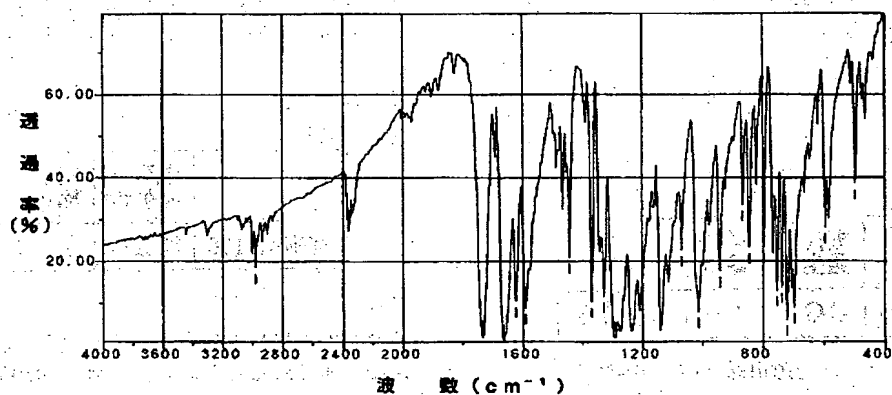
【図8】本発明の、合成例7で合成した生成物の赤外線吸収スペクトルを示すグラフである。

【図9】本発明の、合成例8で合成した生成物の赤外線吸収スペクトルを示すグラフである。

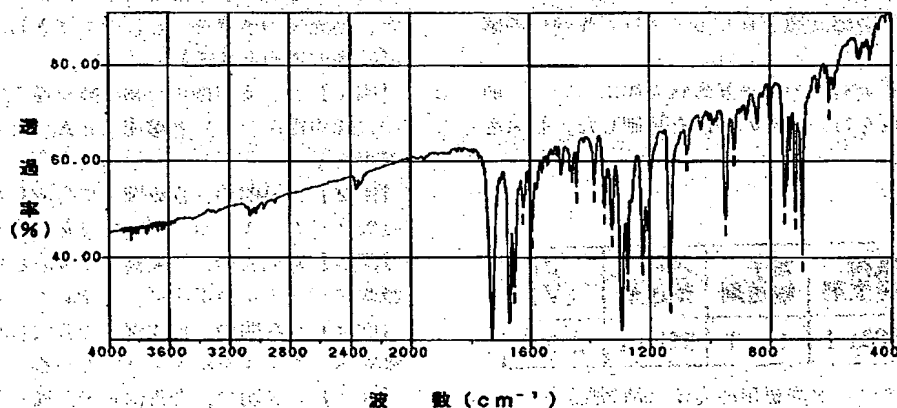
【図1】



【図2】

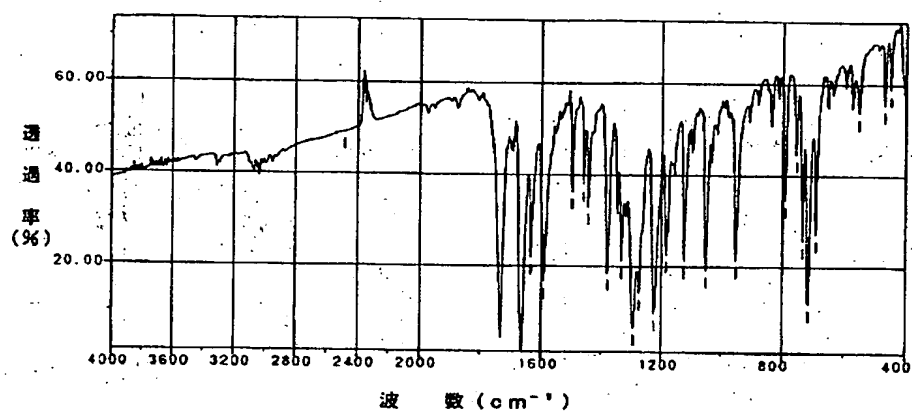


【図3】

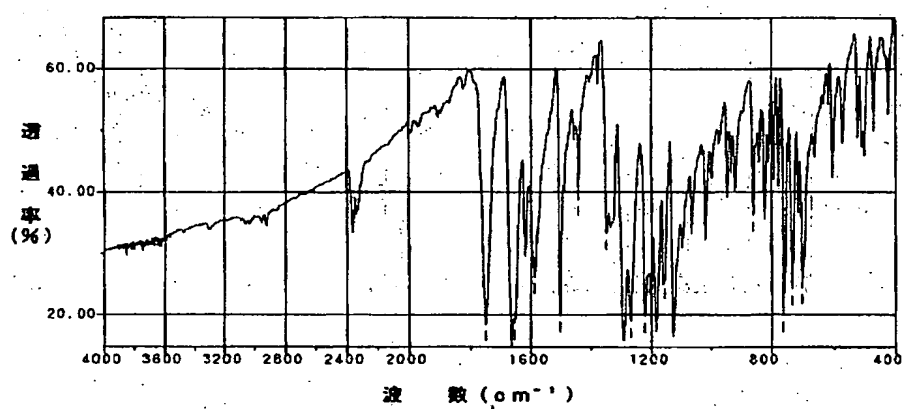




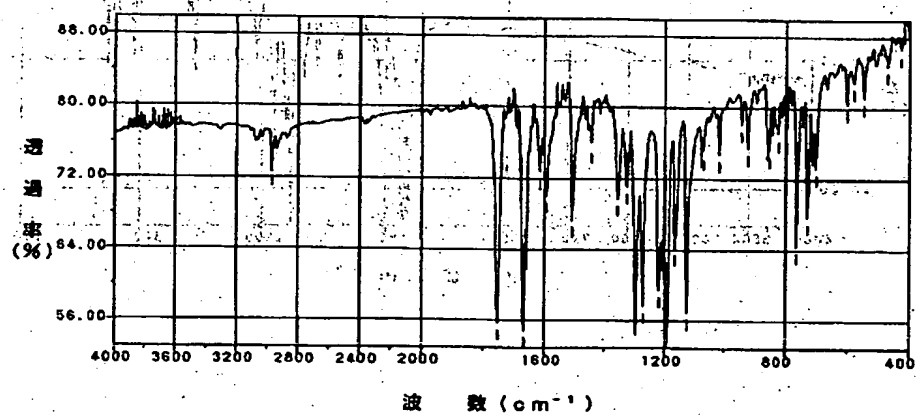
【図4】



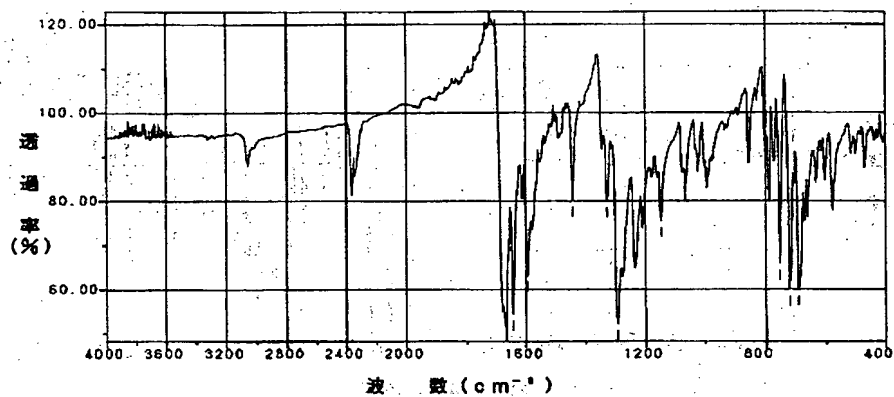
【図5】



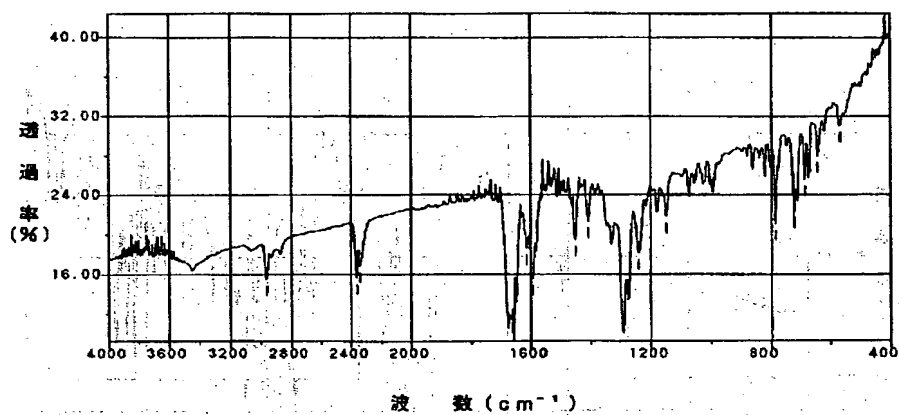
【図6】



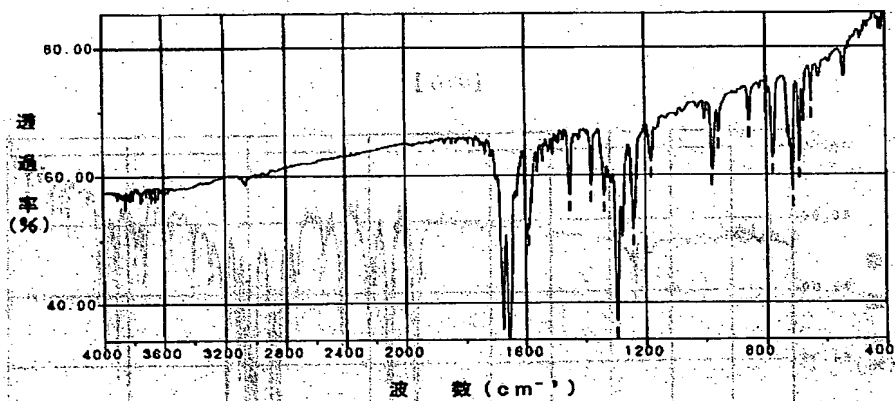
【図7】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

(72)発明者 浦野 彰良

大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号

三田工業株式会社内

(72)発明者 菅井 章雄

大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号

三田工業株式会社内

(72)発明者 藤井 淳史

大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号

三田工業株式会社内

(72)発明者 水田 泰史

大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号

三田工業株式会社内

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**